

@

S585

M14

[Reprints]

Cornell University Library

S 585.M14

[Reprints on agricultural chemistry]



3 1924 003 310 442

# Die landwirtschaftlichen **Versuchs-Stationen.**

---

Organ für  
naturwissenschaftliche Forschungen  
auf dem Gebiete der Landwirtschaft.

---

Unter Mitwirkung  
sämtlicher Deutschen Versuchs-Stationen

herausgegeben von

**Prof. Dr. G. Fingerling,**  
Vorstand der landwirtschaftlichen Versuchsstation Möckern.

*„Concordia parvae res crescunt . . .“*



BERLIN  
VERLAGSBUCHHANDLUNG PAUL PAREY

Verlag für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen

SW. 11, Hedemannstraße 10 u. 11

1919.

Sechs Hefte bilden einen Band. Bezugspreis des Bandes 16 M.



Cornell University  
Library

The original of this book is in  
the Cornell University Library.

There are no known copyright restrictions in  
the United States on the use of the text.

Verfüttern zu brühen oder zu dämpfen. Hiermit würde aber auch ein weiterer Einwand in Fortfall kommen, nämlich, dass die Brandsporen zwar an und für sich nicht schädlich zu sein brauchten, dass aber infolge ihrer Anwesenheit Zersetzungen eintreten und hierdurch schädliche Wirkungen hervorgerufen werden könnten.

Selbstverständlich wird man ein stark brandsporenhaltiges Produkt immer als ein geringwertiges Futtermittel anzusprechen haben, weil eben in dem Futtermittel etwas vorhanden ist, was nicht hineingehört. Wir sind aber, meines Erachtens wenigstens, heute nicht in der Lage z. B. eine Kleie völlig als Futtermittel zu verwerfen, weil sie Brandsporen enthält. Jetzt und wahrscheinlich noch für längere Zeit haben wir jedes Futtermittel bitter notwendig und auch eine brandsporenhaltige Kleie kann, namentlich wenn in aufgebrühtem oder gedämpftem Zustande verabfolgt, noch sehr wohl gute Dienste tun, ohne dass man dabei schädliche Nebenwirkungen für die Gesundheit unserer landwirtschaftlichen Nutztiere oder neue Infektionsgefahren für unser Getreide auf dem Acker befürchten muss.

Der Bericht ist der Kürze der Zeit wegen nicht mündlich erstattet, sondern schriftlich zu Protokoll gegeben worden.

#### Punkt 4 der Tagesordnung.

#### Bericht des Ausschusses für Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln und andern landw. Bedarfsstoffen.

Berichterstatter: Prof. Dr. MACH.

##### a) Bestimmung der Ceriterden im Perocid.

Bei der auf der Hauptversammlung in Oldenburg mitgeteilten und von unserem Ausschuss empfohlenen Methode zur Bestimmung der Ceriterden im Perocid<sup>1)</sup> hat sich eine kleine Änderung als notwendig erwiesen. Man erhält gleichmässiger und etwas höhere Werte, wenn man den mit Oxalsäure erzeugten Niederschlag einige Zeit stehen lässt. In der Vorschrift muss es daher anstelle von „Nach dem Aufkochen lässt man erkalten“ lauten: „Nach dem Aufkochen lässt man über Nacht stehen“.

<sup>1)</sup> Landw. Versuchs-Stationen 1919, Bd. 92, S. 260; vgl. auch Chem. Ztg. 1919, Bd. 43, S. 117.

**b) Zur Nikotinbestimmung in Tabakextrakten**

möchte ich mir erlauben, Ihnen folgendes vorzutragen:

Die Nikotinpräparate, die fast ausschliesslich in Form von Tabakextrakt vertrieben werden, haben seit einer Reihe von Jahren eine immer mehr zunehmende Bedeutung als Pflanzenschutzmittel erlangt. Vor allem hat sich das Nikotin als ein ausgezeichnetes Mittel zur Bekämpfung des Heu- und Sauerwurms der Rebe erwiesen. Doch benutzt man Nikotin und Tabakbrühe auch mit Vorteil gegen zahlreiche andere tierische Schädlinge.

Ich glaube daher, dass die exakte Ermittlung des wertbestimmenden Bestandteiles, d. i. das Nikotin in den Tabakextrakten, auch für die Herren einiges Interesse besitzen oder gewinnen wird, die nicht in einem Weinbau treibenden Gebiete tätig sind, zumal ich nicht daran zweifle, dass die ständig zunehmende Förderung des praktischen Pflanzenschutzes sehr bald die meisten Versuchsstationen vor die Aufgabe stellen wird, Pflanzenschutzmittel häufiger zu untersuchen.

Das Nikotin ist nun ein recht teures Schädlingsgift. In diesem Jahre kostete bei uns 1 kg Nikotin im Tabakextrakt über 100 M. Es ist daher ohne weiteres verständlich, dass recht häufig minderwertige Erzeugnisse vertrieben werden und dass eine möglichst weitgehende Kontrolle der Nikotinpräparate des Handels geboten ist. Der Winzer hat selbst ein lebhaftes Interesse daran, den Gehalt der von ihm benutzten Extrakte zu kennen, denn die Wirksamkeit hängt eben in hohem Masse hiervon ab. Man verwendet bei der Heu- und Sauerwurmbekämpfung im allgemeinen Spritzbrühen, die 1.5 % eines 10 % igen Nikotinpräparates oder 0.15 % reines Nikotin enthalten. Da man demgemäss bei niedrigprozentigen Extrakten entsprechend mehr zusetzen muss, ist die Kenntnis des Gehalts unerlässlich. Zum Schutze der Verbraucher ist es demgemäss unbedingt notwendig, beim Verkehr mit Nikotin eine Gehaltsgewähr oder noch besser den Verkauf nach Analyse zu verlangen.

Vor dem Kriege gelang es, in Baden durchzusetzen, dass fast ausschliesslich untersuchte Tabakextrakte abgesetzt wurden. Jetzt aber haben wir ein starkes Angebot von recht minderwertigen Extrakten gehabt, so dass entsprechende Warnungen notwendig wurden. Ich hoffe indessen, dass das wieder besser werden wird.

Da es nun noch kein analytisches Verfahren gibt, das unter allen Umständen völlig zuverlässige Werte liefert, haben wir uns bereits seit längerer Zeit in Angustenberg mit der Nikotinbestimmung und ihrer Verbesserung beschäftigt. Wir haben zunächst das besonders von W. KÖNIG verbesserte polarimetrische Verfahren benutzt und später das von SPALLINO angegebene Fällungsverfahren mit Kieselwolframsäure mit herangezogen. Lieferten die beiden Methoden befriedigend übereinstimmende Werte, so konnte man mit ziemlich grosser Sicherheit annehmen, dass sie der Wahrheit sehr nahe kamen. Nun hat auf Anregung von Kollege SCHÄTZLEIN der Ausschuss für Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln usw. beschlossen, gemeinsame Bestimmungen auszuführen, über die ich später noch berichten werde. Zunächst gestatten Sie mir noch eine kurze Besprechung der zur Zeit vorhandenen Methoden und der von uns angestellten Untersuchungen.

Aus der überaus umfangreichen Literatur über die Bestimmung des Nikotins, die ziemlich vollständig von RASMUSSEN<sup>1)</sup> zusammengestellt und kritisch besprochen worden ist, ergibt sich, dass man im wesentlichen zwischen 3 Bestimmungsweisen zu unterscheiden hat. Das ist erstens die Titration des abgeschiedenen Alkaloids, zweitens die polarimetrische Bestimmung und drittens die Ausfällung des Nikotins durch Kieselwolframsäure. Alle 3 haben ihre Fehler und Mängel, insbesondere deshalb, weil es seine grossen Schwierigkeiten hat, das Nikotin vollständig und verlustlos von den Bestandteilen, mit denen es im Tabak oder in den Tabakextrakten vermischt ist, zu trennen. Die Kritik, die RASMUSSEN in seiner Arbeit gibt, kann im wesentlichen als zutreffend anerkannt werden. Bei den titrimetrischen Verfahren stören vor allem die Gegenwart von Ammoniak oder anderen basisch wirkenden Verbindungen und die Flüchtigkeit des freien Nikotins selbst. Sie liefern zwar vielfach befriedigende Werte, die aber eben dadurch zustande kommen, dass die Gegenwart von Ammoniak den Verlust an Nikotin aufwiegt. Man hat es also hier, wie bei der Zitratmethode, mit einer Kompensation zu tun. Sie werden es daher begreiflich finden, dass man einer Bestimmungsweise dieser Art von vornherein ein gewisses Misstrauen entgegenbringt.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 1916, Bd. 55, S. 81—133.

Beider polarimetrischen Bestimmung des Nikotins bestehen in der Hauptsache vier Bedenken. Erstens ist die Ermittlung des Drehungsvermögens, also des grundlegenden Faktors, keineswegs sicher, da die Gewinnung von absolut reinem Nikotin oder die Prüfung eines angeblich reinen Nikotins auf seine völlige Reinheit schwer zu bewältigenden Hindernissen begegnet. Zweitens hat sich das hier notwendige Ausschütteln oder Ausziehen des Nikotins noch nicht einwandsfrei durchführen lassen. Drittens gibt es auch inaktives Nikotin, das natürlich durch Polarisierung nicht mitbestimmt wird, und viertens hat man mit störenden Färbungen der Extrakte zu rechnen, die sich aber, wie wir feststellen konnten, durch Anwendung von Tierkohle gut beseitigen lassen. Die Polarisierung hat dagegen den Vorteil, keine Störungen durch Ammoniak oder Pyridin zu erleiden. Sie ist an sich eine sehr elegante und rasch auszuführende Methode.

Die gravimetrische Bestimmung mit Kieselwolframsäure endlich ist ebenfalls nicht ganz einwandsfrei, denn diese Säure gibt mit sehr vielen organischen Verbindungen ebenfalls Niederschläge; es stören daher insbesondere Pyridin, Alkaloide und andere organische Stoffe, die im Tabakextrakt vorhanden sein können. Man kommt hier mit der Extraktion nicht aus und muss das Nikotin durch Destillation trennen. Die Destillation im Wasserdampfstrom ist zwar etwas umständlich, aber doch einwandsfrei durchführbar und auch die als Bedenken erregend bezeichnete Zersetzlichkeit des Nikotins unter dem Einfluss des zuzusetzenden Alkalis hat sich als belanglos erwiesen. Jedenfalls erscheint aber die Kieselwolframsäure-Methode als die aussichtsreichste und zuverlässigste. Wir haben uns daher — die Untersuchungen sind in Gemeinschaft mit meinem Mitarbeiter Dr. SINDLINGER erfolgt — in erster Linie mit der Nikotinbestimmung nach dieser Methode beschäftigt. Ich will die Ergebnisse kurz darlegen, werde Sie aber mit Zahlen und Belegen, die ich einer eingehenderen Veröffentlichung vorbehalte, nicht behelligen.

Es ist natürlich notwendig, dass man das Verhalten des reinen Nikotins und seiner Salze studiert. Wir haben daher auch in dieser Richtung gearbeitet.

Wie bereits erwähnt, ist es recht schwierig, festzustellen, ob ein Nikotin als chemisch rein anzusprechen ist oder nicht. RASMUSSEN gibt von einem MERCK'schen Präparat eine Anzahl



von Prüfungen an, die so vorzügliche Werte lieferten, dass man ihn um dieses Nikotin beneiden könnte. Wir waren nicht so glücklich, denn sowohl die Nikotinbestimmungen mit Kieselwolframsäure, als auch die Stickstoffbestimmung, als auch die Untersuchung des Pt-Salzes lieferten keine voll befriedigenden Werte. Die Polarisation versagt auch, weil ganz geringe Abweichungen hier einen sehr starken Ausschlag verursachen.

Die Herstellung eines völlig einwandfreien, auch von Nebenalkaloiden freien Präparates aus dem MERCK'schen Nikotin ist uns ebenfalls noch nicht gelungen. Doch werden wir die Versuche noch fortsetzen. Bemerken möchte ich noch, dass die Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL, die als Kriterium brauchbar erschien, beim Nikotin nicht so einfach ist. Zusätze von Oxydations- oder Reduktionsmitteln haben keine nennenswerte Wirkung. Eigenartig ist, dass man bei Zusatz von Chromsäure zur Aufschluss- $\text{H}_2\text{SO}_4$  genau die Hälfte des theoretischen Wertes bekommt; das eine N-Atom des Nikotins wird dabei augenscheinlich in eine Sauerstoffverbindung übergeführt und geht so verloren. Recht gute Werte erzielten wir erst, als wir die Menge der angewandten Substanz herabsetzten, das Kochen mindestens eine Stunde nach dem Hellwerden fortsetzten und den Zusatz von Kaliumsulfat erhöhten. Statt 17.30 % N erhielten wir so 17.13, 17.19 und 17.23 %. Mit solchen Werten wird man sich zufrieden geben können, wenn es sich darum handelt, den Gesamtstickstoffgehalt von Tabakproben oder Tabakextrakten zu bestimmen. Diese Beobachtung wird für die Herren Kollegen, die Düngungsversuche mit Tabak machen und die Ernte untersuchen, von Interesse sein. Als Prüfstein wird man die N-Bestimmung nur neben anderen Prüfungen heranziehen können.

Aus einigen Versuchen über die Flüchtigkeit des Nikotins und seiner Salze ging hervor, dass das freie Nikotin beim Abdunsten der ätherischen Lösung selbst bei niedriger Temperatur merklich flüchtig ist und dass auch salzsaures Nikotin beim Eindampfen auf dem Wasserbad, sowie beim Durchleiten von Wasserdampf durch die siedende Flüssigkeit nicht unerhebliche Verluste erleidet. Das Sulfat und das Zitrat sind dagegen nicht flüchtig. Für die Kieselwolframsäuremethode war es nun wichtig, festzustellen, ob bei der Wasserdampfdestillation mit NaOH, CaO oder MgO Nikotin zersetzt wird oder nicht vollständig flüchtig ist. Bei den hierauf ge-

richteten Bestimmungen ergab sich, dass eine analytisch stellbare Zersetzung nicht eintritt und dass auch im Destillat ebensoviel gefunden wurde, wie bei direkter Fällung des angewendeten Nikotins.

Die Frage, ob die Gegenwart von Ammoniak die Menge des Kieselwolframsäureniederschlags beeinflusst, konnten wir dahin entscheiden, dass eine Zugabe von 4 g Chlorammonium zu 100 ccm Fällungsflüssigkeit das Resultat noch nicht ändert und erst 5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine geringe Erhöhung der Niederschlagsmenge bewirkt. Eine 5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entsprechende Ammoniummenge (rund 1.6 g  $\text{NH}_3$ ) würde aber nur in das Destillat gelangen können, wenn die zur Bestimmung angewandte Menge von Extrakt 16 g  $\text{NH}_3$  enthalten würde, also ein Ding der Unmöglichkeit. Pyridin aber, das mit Kieselwolframsäure bei einer Lösung von 20 mg in 100 ccm (0,02 %) einen deutlichen Niederschlag gibt, erhöht die gefundenen Werte schon, wenn in 100 Flüssigkeit 5 mg enthalten sind. Bei Gegenwart von 10 mg ergaben sich bereits so erhebliche Zunahmen, dass die Werte unbrauchbar werden.

Man muss daher bei Gegenwart von Pyridin, das übrigens am leichtesten durch den Geruch zu erkennen ist, das Pyridin beseitigen und das kann nach den bis jetzt angestellten Versuchen am besten dadurch geschehen, dass man das Extrakt nach Zusatz von 100 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Essigsäure im Wasserdampfstrom destilliert, bis 750—800 ccm übergegangen sind. Hierbei geht das Pyridin über, während Nikotin nur in Spuren mitgerissen wird. Erst hierauf hat man dann die eigentliche Destillation mit Lauge auszuführen.

Wir haben dann noch den Einfluss des Stehenlassens des Niederschlags geprüft und hierbei feststellen können, dass es gleichgültig ist, ob man den Niederschlag sofort nach Ausfällen oder nach 1 oder 2 Tagen filtriert. Einflussreich ist die Menge der Flüssigkeit und des Waschwassers, sowie anscheinend auch die Konzentration der Salzsäure in der Fällungsflüssigkeit. Es ist nicht gleichgültig, ob man das Nikotin in 100 oder 500 ccm ausfällt, denn das silikowolframsaure Nikotin besitzt doch eine gewisse, wenn auch sehr geringe Löslichkeit. Man muss daher mit einer möglichst geringen Menge der Fällungs- und Waschflüssigkeit auszukommen suchen. Der Fehler ist bei 100 ccm Fällungsflüssigkeit aber noch nicht ins Gewicht fallend.

Wir werden also bei dieser Menge einstweilen bleiben können. Es ist aber auch nicht zweckmässig, zuviel Nikotin anzuwenden, da das Auswaschen einer grösseren Menge Niederschlag verhältnismässig zuviel Waschwasser erfordert. Auch die Konzentration der Salzsäure scheint beachtenswert zu sein. Wir fanden bei 2 Versuchen, dass die Menge des Niederschlags bei Steigerung der HCl-Konzentration bis zu 3 % zu- und dann wieder abnahm. Es handelt sich hier allerdings nur um unbedeutende Unterschiede; doch halten wir es für geboten, diese Beobachtung noch weiter zu verfolgen und wenn nötig, die bis jetzt angewandte Konzentration von 0.5 % entsprechend zu erhöhen.

Ich möchte dann noch erwähnen, dass man auch mit Seife als störendem Bestandteil zu rechnen hat. Wie mir Kollege SCHÄTZLEIN mitteilte, sind in der Pfalz seifehaltige Nikotinpräparate im Verkehr vorgekommen. Derartige Präparate schäumen so stark, dass man sie nicht destillieren kann. Es gibt aber ein sehr einfaches Mittel dagegen. Man braucht nur eine entsprechende Menge Chlorcalcium oder besser Chlorcalciumlösung zuzusetzen; die entstehenden Kalkseifen scheiden sich als flockiger Niederschlag ab, und die Destillation geht anstandslos vor sich.

Schliesslich möchte ich noch kurz über die vorhin erwähnten gemeinsamen Untersuchungen berichten, an denen sich die Versuchs-Stationen Augustenberg, Münster, Neustadt, Speyer, Triesdorf und Würzburg beteiligt haben. Es wurden 2 Proben Tabakextrakt, von denen die eine aus einer vor dem Kriege gelieferten, rund 10 % Nikotin enthaltenden Sendung und die andere mit etwa 6 % Nikotin aus einem Gemisch mehrerer uns in letzter Zeit eingesandten Untersuchungsproben bestand, von allen Beteiligten nach der Silikowolframsäuremethode und ausserdem teils nach KÖNIG, teils nach TÓTH bzw. PINETTE, zwei titrimetrischen Arbeitsweisen auf Nikotingehalt untersucht.

Es hat sich dabei ergeben, dass die Kieselwolframsäuremethode, abgesehen von den nicht zu leugnenden Schwierigkeiten, die zurzeit das Destillieren mit sich bringt, eine sehr elegante und vertrauenerweckende Methode ist, die bei Parallelbestimmungen ganz vorzüglich übereinstimmende und wohl auch der Wirklichkeit sehr nahe kommende Werte liefert. Auch die Übereinstimmung der von den 6 Stationen gefundenen Gehalts-

zahlen ist, namentlich bei der Probe mit 6 % durchaus zufriedenstellend. Kleine Abweichungen, die sich gezeigt haben, sind wahrscheinlich in Ungleichheiten der Probe liegen, werden sich wohl noch aufklären lassen.

Auch die polarimetrische Bestimmung hat gut übereinstimmende Zahlen geliefert; es wird jedoch notwendig sein, die wenig zahlreichen gemeinsamen Untersuchungen zu ergänzen. Die Verfahren von Tóth und Pinette, die nur von je einer Station angewendet wurden, lassen sich, obwohl die Abweichungen verhältnismässig niedrig sind, hiernach nicht beurteilen. Wegen der vorhin geäußerten Bedenken, die gegen die titrimetrischen Verfahren vorliegen, möchten wir von einer Empfehlung absehen.

Einstweilen halten wir es für richtig, insbesondere bei Nikotinpräparaten unbekannter Herkunft oder verdächtiger Art die Untersuchung sowohl nach der Kieselwolframsäure-Methode als nach dem polarimetrischen Verfahren auszuführen. Man wird sich damit vor größeren Fehlern, die durch Gegenwärtigkeit störender Bestandteile entstehen, sicher schützen können. Liefern die beiden Methoden Werte, die nicht mehr als 0.3—0.4 voneinander abweichen, so wird man mit Sicherheit schließen können, dass der mittlere Nikotingehalt dem wahren Wert sehr nahe kommt.

Der Ausschuss hat beschlossen, an der Verbesserung der Methoden und ihren Grundlagen weiter zu arbeiten.

Die Einzelheiten der beiden Methoden sind folgende:

a) Nikotinbestimmung mit Kieselwolframsäure.

Man bringt 10 g Extrakt in einen geräumigen Kessel oder Kjeldahlkolben, verdünnt bis zur Dünnschmelze mit 10—15 ccm Wasser, gibt 10 ccm 50 %ige Natronlauge, so etwas Paraffin zu und destilliert unter Verwendung eines Kuppel aufsatzes und eines Liebig'schen Kühlers im Wasserdampfström. Die Flüssigkeitsmenge im Destillationskolben, der durch eine Kochflamme zu erwärmen ist, soll sich während der Destillation nicht wesentlich ändern. Als Vorlage dient ein mit 50 % 10 %iger Salzsäure beschickter Literkolben. Der Vorstoß des gut wirkenden Kühlers muss in die Säure eintauchen und Wasserdampf besonders zu Beginn der Destillation zur völligen Absorption der Nikotindämpfe langsam eingeleitet werden.

Enthält das Extrakt Pyridin, so muss man vor der Destillation mit Natronlauge nach Zusatz von 100 ccm Wasser und 10 ccm konz. Essigsäure im Wasserdampfstrom destillieren, bis etwa 750—800 ccm übergegangen sind. Erst hierauf gibt man nach dem Abkühlen des Kolbeninhalts 10 ccm 50 %ige Natronlauge zu und destilliert wie oben angegeben.

Sind rund 750 ccm überdestilliert und hat man sich durch Zugabe von Kieselwolframsäure zu etwa 50 ccm weiteren Destillats davon überzeugt, dass kein Nikotin mehr übergeht,<sup>1)</sup> fällt man 100 ccm des auf 1 l aufgefüllten Destillats (bei mehr als 10 % Nikotin enthaltenden Extrakten nimmt man besser 50 ccm) mit 10 ccm 10 %iger Kieselwolframsäure, rührt  $\frac{1}{2}$  Stunde aus, filtriert durch Asbest-Gooch-Tiegel, wäscht mit 0.5 %iger Salzsäure, bis das Filtrat nach Zugabe einer nicht zu kleinen Messerspitze Zinkstaub nicht mehr blau wird, glüht 10 Minuten kräftig und wiegt als  $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$ . Das Gewicht des Niederschlags mit 0.1139 multipliziert ergibt die Nikotinmenge.

#### b) Bestimmung des Nikotins durch Polarisation

(nach W. KÖNIG, Chem.-Ztg. 1911, Bd. 35, S. 521 u. 1047).

Man verreibt 20 g Extrakt in einer glasierten Porzellanschale mit 4 ccm Natronlauge (1 : 1) und ausgeglühtem Seesand zu einer halbtrockenen Masse, mischt so viel gebrannten Gips hinzu, dass ein nahezu trockenes Pulver entsteht und bringt dieses Pulver in eine mit Glasstöpsel versehene Flasche (Schüttelzylinder). Die Schale spült man mit Sand und Gips nach. Zu dem Pulver gibt man eine Messerspitze (etwa  $\frac{1}{2}$  g) Tierkohle und 100 ccm Toluol, verschliesst gut, überbindet nötigenfalls mit Pergament und lässt 2—3 Stunden unter wiederholtem Schütteln einwirken oder schüttelt die Flasche 1 Stunde im Rotierapparat. Nach dem Absetzen filtriert man 30—40 ccm durch ein trockenes, im bedeckt zu haltenden Trichter befindliches Filter und polarisiert die Lösung im 200 mm-Rohr. Die abgelesene Drehung (SCHMIDT-HAENSCH) durch 3.40 dividiert, ergibt die Nikotinmenge in Gramm in 100 ccm Flüssigkeit. Da das Nicotin sich ohne Volumenänderung in Toluol löst, ist eine Korrektur nach der Formel<sup>2)</sup>  $x = \frac{100 - y}{100 y}$  anzubringen, worin

<sup>1)</sup> Diese Vorsichtsmassregel ist zu empfehlen, obwohl das Nikotin bei richtiggeleiteter Destillation stets mit den ersten 750 ccm quantitativ übergetrieben ist.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1912, Bd. 36, S. 86.

y die gefundenen Gramme Nikotin in 100 ccm Lösung bede  
 $x \times 5 =$  Prozentgehalt des Extraktes an Nikotin.

Das Wort wird zu dem Bericht nicht gewünscht, Empfehlungen des Berichterstatters wird zugestimmt.

### Punkt 5 der Tagesordnung.

#### Antrag auf Begründung eines Ausschusses für Vortragswe

Berichterstatter: Prof. Dr. LEMMERMAN.

Das Thema, über welches ich Ihnen auf Wunsch des H Vorsitzenden vortragen möchte, ist bereits gestern zum von Herrn HASELHOFF behandelt worden, so dass ich i verhältnismässig kurz fassen kann.

Es ist wiederholt der Wunsch laut geworden, dass unseren Versammlungen die wissenschaftliche Tätigkeit wi mehr in den Vordergrund treten möchte, und dass auch wi mehr Vorträge gehalten werden. Dass dieser Wunsch berecl ist, brauche ich nicht näher zu begründen; denn wir alle wi dass im Laufe der Zeit die Verhandlungen über die Unterschu tätigkeit (Kontrolltätigkeit) die wissenschaftliche Versu tätigkeit immer mehr zurückgedrängt haben.

Es liegt aber weder im Interesse der Sache noch Ansehens des Verbandes, dass auf den Tagesordnungen un Sitzungen in den letzten Jahren nur praktisch-technische Fr der Untersuchungstätigkeit standen. Solche Programme gleichsam die Etikette, welche die Tätigkeit bezeichnen, di einzelnen dem Verbande angehörigen Anstalten ausüben. wenn wir bei unseren Versammlungen hauptsächlich nur Kontrollangelegenheiten verhandeln, so kann in den fe stehenden Kreisen leicht das falsche Urteil zustande kom über welches Herr HASELHOFF gestern berichtet hat. Das herrschen der Verhandlungen über die Untersuchungstätig hat aber auch weiter zur Folge gehabt, dass manche Koll unseren Versammlungen fern bleiben; da sie dort nicht Anregung finden, die sie suchen.

Wir haben ja bereits früher den Wunsch gehabt, d Zustand zn ändern, und haben auch zu diesem Zweck einen schuss gewählt, der das Vortragswesen fördern und organis sollte. Dieser Ausschuss ist aber aus verschiedenen Grü nie voll in Tätigkeit getreten.



---

## **Deutsche Landwirtschaftliche Presse.**

LVI. Jahrg. 1919. Erscheint Mittwochs und Sonnabends. Mit Handelsteil und der Land und Frau. Farbige Kunstbeilagen Preis vierteljährlich 7 M. 50 Pf.

---

## **Ministerialblatt der Preussischen Verwaltung für Landwirtschaft, Domänen und Forsten.**

Herausgegeben im Ministerium für Landwirtschaft, Domänen und Forsten. XV. Jahrg. 1919 des Jahrgangs von 12 Heften 10 M.

---

## **Zeitschrift des deutschen Landwirtschaftsrats.**

Herausgegeben von Prof. Dr. Dade, Generalsekretär des deutschen Landwirtschaftsrats. XVII. Jahrgang. 1919. Preis des Jahrgangs von 12 Heften 9 M.

---

## **Landwirtschaftliche Jahrbücher.**

Zeitschrift für wissenschaftliche Landwirtschaft. Herausgegeben von Geh. Ober-Reg.-Rat Oldenburg-Berlin. LIII. Band. 1919. Preis des Bandes von 5 Heften 15 M.

---

## **Journal für Landwirtschaft.**

Herausgegeben von Geh. Reg.-Rat Professor Dr. v. Seelhorst in Göttingen. LXVII. Jahrgang. 1919. Preis des Jahrgangs von 4 Heften 14 M.

---

## **Zeitschrift für Pflanzenzüchtung.**

Herausgegeben von C. Frawirth, Wien. VII. Band. 4 Hefte. Der Preis der einzelnen Hefen je nach Umfang verschieden und im Abonnement billiger als bei Einzelbezug.

---

## **Zeitschrift für angewandte Entomologie.**

Herausgegeben von Prof. Dr. K. Escherich. VI. Band. Erscheint in zwanglosen Heften wechselnden Preisen. Preis des Bandes 24 M.

---

## **Zeitschrift für Spiritusindustrie.**

Herausgegeben von Geheimrat Prof. Dr. M. Delbrück in Berlin. XLII. Jahrg. 1919. Wöchentlich 1 Nummer. Preis jährlich 30 M.

---

## **Wochenschrift für Brauerei.**

Herausgegeben von M. Delbrück, redigiert von W. Wiudlsch. XXXVI. Jahrg. 1919. Wöchentlich 1 Nummer. Preis jährlich 30 M.

---

## **Tageszeitung für Brauerei.**

Eigentum des Vereins Verbands- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin. XVII. Jahrgang. Wöchentlich 6 Nummern. Preis vierteljährlich 6 M.

---

## **Die deutsche Essigindustrie.**

Herausgegeben vom Institut für Gärungsgewerbe in Berlin. XXIII. Jahrg. 1919. Wöchentlich 1 Nummer. Preis des Jahrgangs 20 M.

---

## **Die Gartenwelt.**

Illustr. Wochenschrift für den gesamten Gartenbau. Herausgegeben von Max Heschdörffer. XXIII. Jahrg. 1919. Wöchentlich 1 Nummer. Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf.

---

## **Forstwissenschaftliches Centralblatt.**

Herausgegeben von den Professoren Dr. Endres, Dr. Schüpfer u. Dr. Fabricius in München. XXXXI. Jahrgang. 1919. Monatlich 1 Heft. Preis 16 M.

---

## **Tharandter Forstliches Jahrbuch.**

Herausgegeben von Professor Dr. Martia und Professor Dr. Vater, Geh. Forsträte in Tharandt. 70. Band. 1919. Preis 10 M.

---

## **Wild und Hund.**

---



Sonderabdruck.

# Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen.

---

Organ für  
naturwissenschaftliche Forschungen  
auf dem Gebiete der Landwirtschaft.

---

Unter Mitwirkung  
sämtlicher Deutschen Versuchs-Stationen

herausgegeben von

**Prof. Dr. G. Fingerling,**  
Vorstand der landwirtschaftlichen Versuchsstation Möckern.

*„Concordia parvae res crescunt . . .“*



BERLIN  
VERLAGSBUCHHANDLUNG PAUL PAREY

Verlag für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen  
SW. 11, Hedemannstraße 10 u. 11

1919.

Sechs Hefte bilden einen Band. Bezugspreis des Bandes 16 M.



oder dem städtischen Pferdehalter als Zusatzfutter zur Verfügung stehen. Häufig wird behauptet, das aufgeschlossene Stroh habe denselben Wert wie Weizenkleie. Man darf aber nicht vergessen, dass das aufgeschlossene Stroh wohl dieselbe Verdaulichkeit besitzen kann wie Weizenkleie, dass es aber sonst nicht mit ihr zu vergleichen sei.

### Punkt 9 der Tagesordnung.

#### Weitere Untersuchungen und Beobachtungen über den Wert der Kupferoxydammoniakmethode für die Beurteilung der Futtermittel.

Berichterstatter: Prof. Dr. F. MACH.

Die von meinem Mitarbeiter LEDERLE und mir ausgearbeitete Methode,<sup>1)</sup> durch Behandlung der Futtermittel mit Kupferoxydammoniak bestimmter Konzentration das Verhalten der Zellwandbestandteile zu verfolgen, hat, wie ich auf der Hauptversammlung in Eisenach<sup>2)</sup> berichten konnte, Ergebnisse geliefert, die zu einer weiteren Prüfung ermutigten. Wir haben uns inzwischen bemüht, die Methode weiter auszubauen und ihre Brauchbarkeit nachzuweisen. Leider konnten die Untersuchungen infolge der Ungunst der Verhältnisse bei weitem nicht so ausgedehnt werden, wie wir es beabsichtigt hatten. Ich hoffe indessen, dass auch die nicht sehr zahlreichen Ergebnisse, die ich heute kurz mitteilen möchte, auf Ihr Interesse stossen werden.

Ich darf vorausschicken, dass die älteren Untersuchungen durch die inzwischen wesentlich vervollkommnete Bestimmungsweise des Rohfasergehaltes, die naturgemäss auch die Werte der von Cu-Ammoniak nicht gelösten Rohfaser beeinflussen, etwas unsicher geworden sind. Es ist jedoch kaum anzunehmen, dass hierdurch einschneidende Verschiebungen eingetreten sind, denn die bei der Gesamtrohfaser gemachten Fehler werden ungefähr in demselben Verhältnis bei der in Cu-Ammoniak löslichen Rohfaser gemacht worden sein. Immerhin wird es geboten sein, mehrere Untersuchungen zu wiederholen, um die für die Beurteilung nötigen Unterlagen zu verbessern. Andererseits kann es natürlich nur erwünscht sein, wenn durch die

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 90, S. 269—289.

<sup>2)</sup> Ebenda, Bd. 91, S. 25—41.

Verbesserung der Rohfaserbestimmung auch die nach unserem Verfahren gewonnenen Werte sicherer und gleichmässiger werden. Insbesondere möchte ich hervorheben, dass wir wesentlich besser übereinstimmende Werte auch für die in Cu-Ammoniak gelöste Rohfaser erhalten, seitdem wir die von uns kürzlich <sup>1)</sup> beschriebene Siebplatte mit Drahtnetz benutzen. Auf die sonst angewandte Verbesserung der Arbeitsweise werde ich später zu sprechen kommen.

Zunächst kann ich erwähnen, dass uns das Verfahren bei der Beurteilung einer Reihe von unbekannten oder zur Fütterung bisher wenig verwendeten Materialien weitere gute Dienste geleistet hat.

Ich erwähne hiervon folgende:

**Gehalt einiger Futtermittel an in Kupferoxydammoniak löslicher Rohfaser.**

Bezeichnung	Gehalt an Rohfaser	in Cu-Ammoniak gelöste Rohfaser	
		o/o	v. H. der Gesamtrohfaser
Kartoffelschalen . . . . .	21.23	1.60	7.5
Walnusschalen . . . . .	54.95	5.85	10.6
Maronenschalen . . . . .	24.97	6.35	25.4
Sonnenblumensamenschalen . . . . .	56.78	16.78	29.5
Mohnkapseln . . . . .	21.32	10.32	48.4
Hirsespelzen . . . . .	50.31	2.18	4.3
" . . . . .	51.85	0.58	1.1
Kanariensaat . . . . .	5.30	0.70	13.2
Heidekrautmehl . . . . .	24.80	8.80	25.5
" . . . . .	52.60	15.40	29.2
Schilfrührhäcksel . . . . .	24.99	10.40	41.6
Lupinenstroh . . . . .	52.50	26.70	50.8
Lupinenhülsen . . . . .	39.60	22.10	55.8
Maiskolbenspindeln . . . . .	35.51	19.20	54.1
Maiskolbenstiele . . . . .	29.40	23.40	79.6
Maiskolbenhüllblätter . . . . .	32.60	21.10	64.7
Erlenreisig . . . . .	34.60	9.61	24.9
Buchenlaubheu . . . . .	22.90	3.60	16.1
" . . . . .	21.57	3.60	16.7
" . . . . .	21.88	3.20	14.6
Getr. Aprikosenlaub . . . . .	11.63	4.25	36.6
" " . . . . .	11.87	4.57	39.3
" " . . . . .	11.67	5.67	48.6
" " . . . . .	11.02	5.05	45.8

<sup>1)</sup> Chem. Zeitg. 1919, Bd. 43, S. 251.

Die Kartoffelschalen, die durch sorgfältiges Abziehen der Oberhaut von gekochten Kartoffeln gewonnen wurden, haben sich als sehr schwer löslich erwiesen, da nur 7.5 % der Gesamtrohfaser von Cu-Ammoniak gelöst wurden. Dieses steht durchaus im Einklang mit dem von ZUNTZ und VON DER HEIDE<sup>1)</sup> beobachteten niedrigen V.-C. der getrockneten, im Haushalt gewonnenen Kartoffelschalen, die naturgemäss noch erhebliche Teile des stärkeführenden Gewebes enthalten haben. ZUNTZ und VON DER HEIDE fanden bei einem Rohfasergehalt der Schalen von 4.03 % einen V.-C. von 21.2, eine Zahl, die bei dem geringen Gehalt der Schalen an Rohfaser mit einem recht grossen wahrscheinlichen Fehler behaftet sein dürfte. Walnusschalen sind ebenfalls nur wenig löslich, Maronenschalen und ebenso Sonnenblumensamenschalen mit 25.4 bzw. bei 26.4 % der Gesamtrohfaser verhältnismässig leicht löslich. Wider Erwarten hoch war die Löslichkeit der Rohfaser von Mohnkapseln mit 48.4 %. Auffallend niedrig war die Löslichkeit von Hirsespelzen, die bei 2 daraufhin untersuchten Proben nur 4.3 bzw. bei 1.1 % der Gesamtrohfaser betrug. Hiermit stimmt überein, dass auch die Rohfaser der Kanariensaat, die ja zum grossen Teil von den den Hirsespelzen sehr ähnlich gebanten Spelzen herrührt, nur zu 13.1 % löslich war. Wir werden durch weitere Untersuchungen zu ermitteln suchen, ob die Spelzen der Hirse und ihrer näheren Verwandten regelmässig diese geringe Angreifbarkeit für Cu-Ammoniak besitzen.

Die beiden Heidekrautmehle zeigen in ihrer Löslichkeit keine erheblichen Unterschiede, obwohl das Mehl mit 24.80 % Gesamtrohfaser zweifellos aus sehr viel weniger verholztem Material gewonnen war als das mit 52.6 % Rohfaser. Ähnliches finden wir bei Schilfrohrhäcksel. Der Gehalt von 24.99 % Rohfaser liess, wie die mikroskopische Prüfung ergab, erkennen, dass ein noch ziemlich junges Schilf vorlag. Trotzdem zeigte die Rohfaser nur eine Löslichkeit von 41.6 %, war also noch etwas weniger angreifbar wie die Rohfaser des in meinem ersten Vortrag erwähnten Schilfrohrmehls mit 40.7 % Gesamtrohfaser, von der 45.2 % löslich waren. Ich möchte dabei erwähnen, dass HONCAMP und BLANCK<sup>2)</sup> bei einem Schilfrohr mit 37.48 % Rohfaser in der Trockensubstanz einen V.-C. der Rohfaser von

<sup>1)</sup> Deutsche Landw. Presse 1916, Bd. 43, S. 276.

<sup>2)</sup> Landw. Versuchs-Stationen, Bd. 90, S. 113.

40.6 ermittelte, eine Zahl, die dem Gehalt an in Cu-Ammoniak löslicher Rohfaser sehr nahe kommt.

Die bei Lupinenstroh gefundene Löslichkeit der Rohfaser (50.8 %) stimmt mit dem in den KELLNERSchen Tabellen angegebenen Verdauungskoeffizienten von 51 genau überein.

Bei den Lupinenhülsen fanden wir eine Löslichkeit von 55.8, die etwas höher ist, als die aus den KELLNERSchen Tabellen für Lupinenschalen sich ergebende Verdaulichkeit der Rohfaser von 47.8 %.

Für die Rohfaser von Maiskolbenspindeln, für die KELLNER einen V.-C. von 50 % angibt, ergab sich eine Löslichkeit von 51.1, also ebenfalls kein erheblicher Unterschied. Bemerkenswert ist, dass die äusserlich harten, jedoch sehr markreichen Maiskolbenstiele eine Löslichkeit der Rohfaser von nahezu 80 % aufweisen. Auch die Maiskolbenhüllblätter zeigen mit 64.7 % eine ziemlich hohe Löslichkeit ihrer Rohfaser. Die bei einem im Frühjahr gewonnenen Erlenreisig beobachtete Löslichkeit von 24.9 % der Rohfaser liegt etwas, aber nicht wesentlich höher als die von KELLNER für Akazienreisig angegebene Verdaulichkeit der Rohfaser von 21 %, während im Winter gesammelte Buchenreiser nur eine zwischen 7 und 24 % schwankende Verdaulichkeit ihrer Rohfaser gezeigt haben. Man wird indessen wohl annehmen können, dass diese Abweichung, zumal es sich um eine andere Holzart handelt, nicht wesentlich ins Gewicht fällt. Die in der Tabelle aufgeführten 3 Proben Buchenlaub weisen eine recht schlechte Löslichkeit auf, was mit der harten ledrigen Beschaffenheit der Buchenblätter wohl übereinstimmt. Die 3 Proben stammen von demselben Baum und sind nur in etwas verschiedener Weise aufbewahrt.

Das Aprikosenlaub hat dagegen eine wesentlich höhere Löslichkeit der Rohfaser (36.6—48.6 %) gezeigt. Sie kommt dem von HONCAMP und BLANCK<sup>1)</sup> für das Laub von *Prunus serotinus*, also einer verwandten Steinobstart, ermittelten V.-C der Rohfaser von 40.0 sehr nahe. Die 4 in der Liste aufgeführten Proben rühren von demselben Baum her, wurden zu gleicher Zeit<sup>2)</sup> entnommen und unterscheiden sich insofern, als das Laub der 1. Probe bei Zimmertemperatur, das der 2. bei 60—70° getrocknet wurde. Bei 3 wurde das frische Laub in einem

<sup>1)</sup> Landw. Versuchs-Stationen Bd. 91, S. 291—308.

<sup>2)</sup> am 24. 6. 19.

nahezu luftdicht abgeschlossenen Glaszylinder eingepresst, 2 Monate lang aufbewahrt und dann getrocknet. Bei 4 wurde das Laub ebenso behandelt, nur dass der Zylinder mit Kohlensäure angefüllt wurde. Bei den Proben 3 und 4 hatte das Laub eine ziemlich kräftige Gärung durchgemacht, wobei ein sehr aromatischer Geruch auftrat und auch die Gegenwart von Alkohol nachgewiesen werden konnte. Eine ins Gewicht fallende Temperaturerhöhung fand dabei nicht statt. Die deutlich höhere Löslichkeit der Proben 3 und 4 lässt vermuten, dass die Zellwandbestandteile des frischen Laubes unter dem Einfluss der tätig gewesenen Mikroorganismen für Cu-Ammoniak angreifbarer geworden sind. Wenn sich diese Beobachtung bei Heu bestätigen sollte, würde sie imstande sein, den Einfluss der Gärung auf die Verdaulichkeit der Rohfaser zu beleuchten. Hiermit steht im Einklang, dass WEISKE<sup>1)</sup> bei einem aus Luzernepflanzen gewonnenen Brennheu einen V.-C. der Rohfaser von 44.6 beobachtete, während die Rohfaser der verlustlos getrockneten frischen Luzerne nur zu 34.2 % verdaulich war. Auch nach einem Versuch von GUSTAV KÜHN<sup>2)</sup> ist die Verdaulichkeit der Rohfaser von 42.5 bei Reiterkleeheu auf 46.4 bei dem aus demselben Material hergestellten Brennheu gestiegen. Ich glaube daher, dass dieses Verhalten weiterer Verfolgung wert ist.

Im Zusammenhang damit möchte ich noch einen Versuch erwähnen, den wir auf Wunsch des Herrn Administrator MARMULLA ausgeführt haben. Es handelte sich darum, zu ermitteln, ob bei Strohhacksel, das nach Zusatz einer Mischung von Kochsalz, kohlensaurem Kalk und Malz, bzw. Kochsalz, kohlensaurem Kalk, Chlorammonium und Malz angefeuchtet und der Selbsterhitzung überlassen wurde, analytisch nachweisbare Änderungen im Gehalt an Gesamt- und löslicher Rohfaser und im 2. Falle auch an Ammoniakstickstoff stattfinden. Es hat sich indessen ergeben, dass weder der Anteil der Rohfaser an löslicher Rohfaser noch die Menge der in dem Versuch eingeführten löslichen Rohfaser sich nennenswert änderte.

Beim ersten Versuch wurden eingeführt:

46.06 kg Trockensubstanz mit 16.92 kg Gesamtrohfaser und 9.94 kg löslicher Rohfaser.

<sup>1)</sup> Nach KELLNER, Ernährung der landw. Nutztiere. 6. Aufl., S. 231.

<sup>2)</sup> Landw. Versuchs-Stationen 1894, Bd. 94, S. 1.

Wiedererhalten wurden:

42.53 kg Trockensubstanz mit 16.07 kg Gesamtrohfaser und 9.32 kg löslicher Rohfaser.

Der Verlust berechnet sich demnach auf:

3.53 kg Trockensubstanz, 0.85 kg Gesamtrohfaser und 0.62 kg lösliche Rohfaser.

Beim zweiten Versuch wurden eingeführt:

47.0 kg Trockensubstanz mit 16.79 kg Gesamtrohfaser und 9.70 kg löslicher Rohfaser.

Wiedererhalten wurden:

46.5 kg Trockensubstanz mit 16.26 kg Gesamtrohfaser und 9.59 kg löslicher Rohfaser.

Der Verlust betrug demnach hier:

0.5 kg Trockensubstanz, 0.53 kg Gesamtrohfaser und 0.11 kg lösliche Rohfaser.

Man wird hieraus schliessen können, dass die Rohfaser des Strohhäcksels von den bei der Selbsterhitzung tätigen Mikroorganismen nicht oder kaum angegriffen wird, denn die beobachteten Unterschiede liegen u. E. noch völlig in den Grenzen der bei derartigen Versuchen unvermeidlichen Fehler. Nebenbei bemerkt ist es daher auch sehr unwahrscheinlich, dass die Verdaulichkeit der Strohhäckselrohfaser durch Selbsterhitzung gehoben werden kann.

Wir haben dann als Prüfstein unseres Verfahrens noch eine Anzahl von Proben herangezogen, die uns Kollege HONCAMP in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hat.

Es waren dies die Futtermittel, die HONCAMP und BLANCK bei ihren Arbeiten<sup>1)</sup> über die Verdaulichkeit von verschiedenen Schalenabfällen, Heidekraut und einigen Stroharten benutzt haben.

In der Tabelle auf S. 95 sind die gefundenen Werte zusammengestellt. Demnach ist die Übereinstimmung zwischen V.-C. und löslichem Anteil bei den beiden Wiesenheuproben, bei Moorheide, Sandheide und Strohhäcksel sehr gut. Nicht ganz zufriedenstellend, aber immer noch ausreichend, ist sie bei den Rübsenschalen, den Gelbklee Hülsen und dem Strohmehl. Auch bei den Buchweizenschalen halte ich die Abweichung noch nicht für so gross, dass man von einem

---

<sup>1)</sup> Landw. Versuchs-Stationen Bd. 91, S. 93—104, Bd. 91, S. 223 bis 251 und Bd. 93, S. 175—194.



Versagen der Methode sprechen kann, zumal bei einem so schwer verdaulichen, die Verdauungsorgane stark belastenden Abfall auch die Ermittlung des V.-C. etwas unsicherer wird und der Wert von 8.3 nur von einem Tier herrührt. Der hohen Verdaulichkeit der Maisschalenrohfasern entspricht zwar auch eine hohe Löslichkeit in Cu-Ammoniak, doch beträgt die Abweichung immerhin 30 %; ich glaube dies einmal damit erklären zu können, dass die beiden Untersuchungsproben nicht ganz gleich gewesen sind, wofür insbesondere der hohe Unterschied in den sonst recht gut übereinstimmenden Rohfaserwerten spricht, und zweitens damit, dass eine Verdaulichkeit von 100 % für die Maisschalenrohfasern an sich wenig wahrscheinlich ist. Weitere Untersuchungen werden hierüber Klarheit schaffen müssen.

**Vergleich der Löslichkeit der Rohfaser in Kupferoxydammoniak mit den durch Fütterungsversuche an Hammeln ermittelten Verdauungskoeffizienten.**

Bezeichnung	V.-C der Rohfaser nach HONCAMP und BLANCK	In Cu-Ammoniak gelöste Rohfaser in Prozenten der Gesamtrohfaser	Gehalt der Trockensubstanz an Gesamtrohfaser	
			nach HONCAMP und BLANCK	Augustenberg
Wiesenheu I. . . .	62.3	60.3	34.10	28.2
Buchweizenschalen . .	8.3	21.4	48.93	51.7
Rübenschalen . . .	54.8	45.6	25.76	24.4
Maisschalen (Schalen und Keime). . . .	100.0	68.9	11.45	6.5
Gelbkleeblüten . . .	68.5	48.4	26.28	29.9
Haferspelzen (nordisches Hafermehl)	43.5	7.5	30.60	30.8
Erica tetralix . . .	9.5	13.1	29.50	30.3
Calluna vulgaris . . .	30.6	31.9	21.53	23.3
Wiesenheu II. . . .	59.1	57.2	27.40	27.2
Strohhäcksel . . . .	57.8	62.0	42.50	43.0
Strohmehl . . . . .	53.2	66.7	47.45	46.2
Hydrol. Strohmehl . .	22.2	67.0	45.70	46.2

Ganz aus dem Rahmen fallen dagegen die Haferspelzen hinaus. Die Abweichung von 36 % ist viel zu gross, als dass man darüber hinweggehen oder sie durch Zufälligkeiten erklären könnte. Es wird daher nötig sein, das Verhalten der stark verkieselten Spelzen eingehender zu studieren. Ich vermute,

dass es die in die Zellwandungen eingelagerte Kieselsäure ist, die der Einwirkung des Cu-Ammoniaks hinderlich ist. Hierin bestärkt mich die bei 2 anderen Haferspelzenproben früher gefundene Löslichkeit von 18.3 und 19.3, sowie die oben erwähnte ebenfalls sehr geringe Löslichkeit der Hirsespelzen- und Kanariensaatrohfasers.

Beim Strohmehl hat sich auch wieder ergeben, dass die Löslichkeit der Strohrohfasers in Cu-Ammoniak grösser zu sein scheint, als die beim Tierversuch gefundene Verdaulichkeit. Auch diese Erscheinung muss noch weiter verfolgt werden.

Die Rohfaser des hydrolysierten Strohmehls endlich hat eine Verdaulichkeit gezeigt, die sehr erheblich hinter der Löslichkeit in Cu-Ammoniak zurückblieb. Wie wir gestern aus dem Vortrag von Kollege HONCAMP gehört haben, ist ja nicht daran zu zweifeln, dass es die bei der Hydrolyse gebildeten furfurolliefernden Stoffe gewesen sind, die die Verdaulichkeit herabgedrückt haben. Es ist daher auch nicht weiter auffallend, dass die in Cu-Ammoniak lösliche Rohfaser ihre unveränderte Höhe behalten hat und daher mit dem durch physiologisch wirkende Nebenbestandteile herabgedrückten Verdauungskoeffizienten nicht übereinstimmen konnte.

Von diesen Fällen aber abgesehen, glaube ich durch die mitgeteilten Befunde gezeigt zu haben, dass die Löslichkeit der Rohfaser in Cu-Ammoniak im allgemeinen durchaus brauchbare Anhaltspunkte für die Verdaulichkeit der Rohfaser liefert und allgemein zur Untersuchung der Futtermittel herangezogen zu werden verdient.

Es war meine Absicht, Ihnen heute auch über weitere Untersuchungen zu berichten, die die Ermittlung des Aufschliessungsgrades bei aufgeschlossenen Stroharten bezweckten. Wir haben zwar eine Reihe von Proben untersucht, wobei auch die Bestimmung der löslichen Rohzellulose mit herangezogen wurde. Die Resultate sind befriedigend, doch insofern nicht beweiskräftig, als der Vergleich mit dem Tierversuch fehlt. Nun war Herr Kollege FINGERLING so liebenswürdig, uns eine Anzahl Proben von einem Fütterungsversuch mit aufgeschlossenem Stroh<sup>1)</sup> zur Verfügung zu stellen. Ebenso hatte Herr Kollege MORGEN das freundliche Entgegenkommen, uns für den genannten

---

<sup>1)</sup> Landw. Versuchs-Stationen Bd. 92, S. 1—56.

Zweck geeignetes Material zu überlassen. Es war uns aber leider nicht möglich, die Untersuchung dieser Proben, die zweifellos ein wertvolles Kriterium für unsere Methode abgeben werden, durchzuführen. Ich muss mir daher vorbehalten, die Ergebnisse an anderer Stelle zu besprechen. Die Untersuchungen werden so rasch als irgend möglich ausgeführt werden, zumal wir hoffen, durch gleichzeitige Ermittlung der Gesamtzellulose einen noch besseren Einblick in die hier herrschenden Verhältnisse zu gewinnen.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dass durch Behandlung von Rauhfuttermitteln<sup>1)</sup> mit Bromwasser die Löslichkeit der Zellulose und der zelluloseartigen Bestandteile in Cu-Ammoniak sehr stark zunimmt. Die ligninartigen Substanzen werden durch Bromwasser rascher und vollständiger gelöst als bei der von J. KÖNIG angegebenen Behandlung mit  $H_2O_2$ . Ich will Sie mit den bisher gefundenen Zahlen nicht behelligen und führe nur an, dass ein sehr fein gemahlenes Holzmehl nach der 1. Behandlung mit Bromwasser<sup>2)</sup> insgesamt einen Gehalt an löslicher Rohzellulose von 52.66 % ergab, nach der 2. Behandlung mit Bromwasser noch 1.5 % und nach der 3. Behandlung 0.075 % Zellulose lieferte. Die Summe beträgt also 54.2 %. An ungelöstem Rückstand verbleiben nur noch 0.20 %, also eine verschwindend kleine Menge. Das gleiche Holzmehl ergab in der nach KÖNIG hergestellten Rohfaser nur 17.4 % Zellulose und 34.9 % Cutin. Wir beabsichtigen dieses interessante Verhalten eingehend zu studieren und hoffen in kurzem darüber näheres mitteilen zu können.

Es wird natürlich sowohl für die Beurteilung des Aufschliessungsgrades als auch für das Verhalten der Zellwandbestandteile im Tierkörper sehr wertvoll sein, ein Verfahren zu besitzen, das über die Gesamtmenge der verschiedenen zelluloseartigen Bestandteile einen einigermaßen zuverlässigen Aufschluss gibt.

---

<sup>1)</sup> Auf andere Futtermittel konnten die Prüfungen noch nicht erstreckt werden.

<sup>2)</sup> Wir lassen 3 g der entfetteten Probe über Nacht mit 100 ccm gesättigtem Bromwasser stehen, filtrieren durch Asbest auf mit Netz belegter Siebplatte, waschen nacheinander mit heissem Wasser, Ammoniak, Wasser, Azeton aus, trocknen und schütteln den Rückstand mit 300 ccm Cu-Ammoniak aus.

Ich möchte daher auch die von uns beobachtete eigenartige Erscheinung des Löslichwerdens der dem Tierkörper zugeführten Zellulose im Verdauungskanal nicht weiter besprechen und auch hier nur hervorheben, dass auch alle später von uns untersuchten Kotproben<sup>1)</sup> noch mehr oder minder grosse Mengen von in Cu-Ammoniak löslicher Rohfaser enthielten. Die Löslichkeit der Kotrohlfaser (von Hammeln) bewegte sich dabei zwischen 11.8 und 56.4 und scheint umso niedriger zu werden, je schwerer verdaulich die verabreichten Futtermittel sind. Jedenfalls haben uns diese Befunde in der schon früher geäusserten Meinung bestärkt, nach der ein Teil der ursprünglich unlöslichen Rohfaser unter der Einwirkung der Verdauungssäfte und Darmbakterien für Cu-Ammoniak angreifbarer wird.

Zum Schluss noch ein paar Worte über die Ausführung der Methode.

Die in unserer 1. Arbeit angegebene, ziemlich umständliche Herstellung des Kupferoxydammoniaks hat sich wesentlich vereinfachen lassen. Ich kann nicht unerwähnt lassen, dass das aus Kupferdrehspänen hergestellte Reagens in einigen Fällen eine ganz unbefriedigende Wirksamkeit zeigte, deren Ursache zweifelsfrei aufzuklären uns trotz eingehender Versuche nicht gelungen ist. Es hat sich nun ergeben, dass man vorteilhaft von reinem, ein- bis zweimal umkristallisiertem Kupfervitriol ausgeht. Fällt man die heisse Lösung (wir lösen gewöhnlich 100 g Kupfervitriol in 500 ccm Wasser) mit so viel Ammoniak aus, dass die Flüssigkeit gegen Lackmus schwach alkalisch reagiert und kocht so lange, bis sie nicht mehr nach Ammoniak riecht, so entsteht ein körniger, gut absitzender und leicht auswaschbarer Niederschlag von basischem Kupfersulfat,<sup>2)</sup> der zunächst durch 6—8 maliges Dekantieren mit heissem Wasser gereinigt, sodann auf ein Asbestfilter in geräumigem Trichter gebracht und unter Saugen gründlich mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Es gelingt nicht, das Filtrat ganz schwefelsäurefrei zu bekommen, da Spuren des Niederschlags löslich sind, doch genügt es, wenn das Waschen so weit getrieben wird, dass die  $\text{SO}_3$ -Reaktion nur noch ganz schwach eintritt. Den

<sup>1)</sup> Vgl. die Tabelle auf S. 30 in meinem 1. Vortrag (Landw. Versuchstationen Bd. 91).

<sup>2)</sup> Auf 1 Teil Cu enthielt der Niederschlag 0.621 Teile  $\text{SO}_3$ , während die Verbindung  $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$  0.622 Teile verlangt.

gut abgesaugten Niederschlag bringt man samt Asbestfilter in einen geräumigen Kolben, löst in etwa 2 l konzentriertem Ammoniak (spez. Gewicht 0.925), filtriert durch Asbest und stellt die Lösung in der früher<sup>1)</sup> angegebenen Weise auf 1 g Cu in 100 ccm ein. Man enthält aus 100 g Kupfervitriol rund 2.5 l Reagens. Das auf diese Weise hergestellte Cu-Ammoniak hat bisher stets eine sehr gleichmässige Wirksamkeit gezeigt,<sup>2)</sup> die auch mit der des früher aus Kupferdrehspänen bereiteten, einwandfreien Cu-Ammoniaks gut übereinstimmen.

Ferner ist hervorzuheben, dass man die Bestimmung der unlöslichen Rohfaser und der löslichen Rohzellulose, deren Kenntnis sehr oft wertvoll sein wird, zugleich ausführen kann. Man lässt 3 g der mit Azeton entfetteten Probe in einer Thomasmehlflasche mit 300 ccm des 1%igen Cu-Ammoniaks 2 Stunden rotieren, füllt mit konzentriertem Ammoniak auf 500 ccm auf, mischt und filtriert ohne zunächst zu saugen durch ein Asbestfilter, das auf einer mit Drahtnetz belegten Siebplatte in einem geräumigen Trichter hergestellt und nach Behandeln mit Azeton getrocknet wurde. An löslicher Zellulose reiche Futtermittel filtrieren mitunter recht langsam. Das Filtrieren lässt sich verbessern, wenn man etwas trockenen, von feinen Fasern durch Schlämmen befreien und ausgeglühten Asbest in die Schüttelflasche gibt.

Hat man genügende Mengen Filtrat gewonnen (man bereitet rund 100 ccm), so setzt man den Trichter auf die Saugflasche, bringt den gesamten Inhalt der Schüttelflasche auf das Filter und wäscht zunächst mit Ammoniak und hierauf mit Wasser aus. Der Rückstand wird dann samt Asbestfilter wie eine gewöhnliche Rohfaser behandelt, doch ist zu bemerken, dass das Kochen mit Säure und Lauge wegen des heftigen Stossens nicht durchführbar ist, wenn man nicht einen Wasserdampfstrom in die siedende Flüssigkeit<sup>3)</sup> leitet.

Die Bestimmung der löslichen Rohzellulose aus dem Filtrat hat uns auch einige Schwierigkeiten bereitet, da die Werte auch bei Ausfällung aus derselben Lösung erhebliche Abweichungen

<sup>1)</sup> Landw. Versuchs-Stationen Bd. 90, S. 272.

<sup>2)</sup> Die Wirksamkeit wird regelmässig durch die Ermittlung der löslichen Rohzellulose und der ungelösten Rohfaser in einem Holzmehl und einem aufgeschlossenen Stroh, die als Standardmuster dienen, festgestellt.

<sup>3)</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 1919, Bd. 43, S. 251.

zeigten. Das ist um so unangenehmer, als Unterschiede von 1 mg bei Anwendung von 0.3 g Substanz bereits 0.33 % ausmachen. Man erhält indessen sehr gut übereinstimmende Werte, wenn man zu 50 ccm der Zelluloselösung unter beständigem Rühren im Rührapparat 100 ccm Alkohol (90 Vol.-%) aus einem Schütteltrichter mit langem Auslaufrohr tropfenweise zulaufen lässt,  $\frac{1}{2}$  Stunde ausrührt und dann noch 25 ccm konzentrierte Essigsäure ebenso unter ständigem Rühren zufließen lässt. Man kann dann nach dem Erkalten sofort filtrieren, was ebenfalls am besten durch Asbestfilter auf Drahtnetzsiebplatte geschieht. Die Zellulose wird mit heissem Wasser und mit Azeton ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ich würde mich sehr freuen, wenn ich einige von Ihnen, m. H., dazu veranlasst haben würde, das Verfahren zur Verfolgung der interessanten Fragen, die sich hier ergeben haben, selbst anzuwenden. Ich bin überzeugt, dass eine eingehendere Kenntnis der Beschaffenheit der Zellwandbestandteile, die unsere Methode ermöglicht, manchen wertvollen Aufschluss liefern wird. Selbstverständlich stehe ich stets zur Verfügung, wenn irgend welche Auskünfte über unsere Arbeitsweise oder die Untersuchung von Proben auf lösliche Rohfaser und Rohzellulose gewünscht werden.

Erörterung findet nicht statt.

## Punkt 10 der Tagesordnung.

### Über Endlaugenkalk.

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. TACKER.

Der Endlaugenkalk, auf dessen Herstellung und Zusammensetzung hier näher einzugehen wohl nicht nötig ist, ist schon von einer Anzahl von Forschern sowohl in Gefässen wie im freien Felde auf seinen Wert als Kalkdüngemittel geprüft worden. Ich erinnere nur an die Mitteilungen von v. SEELHORST, EHRENBERG und NOLTE, HASELHOFF und SCHMIDT, MEYER und meine eigenen Versuche. Entgegen der in einer mehr als eigentümlichen Reklame der geschäftlichen Vertretung des Endlaugenkalks, der Endlaugenkalkgesellschaft G. m. b. H. in Hamburg, aufgestellten Behauptung, dass dem Endlaugenkalk infolge seiner Zusammensetzung namentlich auch seines Gehaltes an Magnesia in einer leicht reaktionsfähigen Form eine besondere Wirkung zukomme,



## **Deutsche Landwirtschaftliche Presse.**

. Jahrg. 1919. Erscheint Mittwochs und Sonnabends. Mit Handelsteil und der Beilage Land und Frau. Farbige Kunstbeilagen Preis vierteljährlich 7 M. 50 Pf.

---

## **Ministerialblatt der Preussischen Verwaltung für Landwirtschaft, Domänen und Forsten.**

isgegeben im Ministerium für Landwirtschaft, Domänen und Forsten. XV. Jahrg. 1919. Preis des Jahrgangs von 12 Heften 10 M.

---

## **Zeitschrift des deutschen Landwirtschaftsrats.**

Herausgegeben von Prof. Dr. Dade, Generalsekretär des deutschen Landwirtschaftsrats. XVII. Jahrgang. 1919. Preis des Jahrgangs von 12 Heften 9 M.

---

## **Landwirtschaftliche Jahrbücher.**

hrift für wissenschaftliche Landwirtschaft. Herausgegeben von Geh. Ober-Reg.-Rat Dr. Oldenburg-Berlin. LIII. Band. 1919. Preis des Bandes von 5 Heften 15 M.

---

## **Journal für Landwirtschaft.**

isgegeben von Geh. Reg.-Rat Professor Dr. v. Seelhorst in Göttingen. LXVII. Jahrgang. 1919. Preis des Jahrgangs von 4 Heften 14 M.

---

## **Zeitschrift für Pflanzenzüchtung.**

isgegeben von C. Fruwirth, Wien. VII. Band. 4 Hefte. Der Preis der einzelnen Hefte ist je nach Umfang verschieden und im Abonnement billiger als bei Einzelbezug.

---

## **Zeitschrift für angewandte Entomologie.**

ausgegeben von Prof. Dr. K. Escherich. VI. Band. Erscheint in zwanglosen Heften, mit wechselnden Preisen. Preis des Bandes 24 M.

---

## **Zeitschrift für Spiritusindustrie.**

isgegeben von Geheimrat Prof. Dr. M. Delbrück in Berlin. XLII. Jahrg. 1919. Wöchentlich 1 Nummer. Preis jährlich 30 M.

---

## **Wochenschrift für Brauerei.**

isgegeben von M. Delbrück, redigiert von W. Windisch. XXXVI. Jahrg. 1919. Wöchentlich 1 Nummer. Preis jährlich 30 M.

---

## **Tageszeitung für Brauerei.**

tum des Vereins Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin. XVII. Jahrgang. 1919. Wöchentlich 6 Nummern. Preis vierteljährlich 6 M.

---

## **Die deutsche Essigindustrie.**

ausgegeben vom Institut für Gärungsgewerbe in Berlin. XXIII. Jahrg. 1919. Wöchentlich 1 Nummer. Preis des Jahrgangs 20 M.

---

## **Die Gartenwelt.**

r. Wochenschrift für den gesamten Gartenbau. Herausgegeben von Max Hesdörffer in Berlin. XXIII. Jahrg. 1919. Wöchentlich 1 Nummer. Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf.

---

## **Forstwissenschaftliches Centralblatt.**

erausgegeben von den Professoren Dr. Endres, Dr. Schüpfer u. Dr. Fabricius in München. XXXI. Jahrgang. 1919. Monatlich 1 Heft. Preis 16 M.

---

## **Tharandter Forstliches Jahrbuch.**

isgegeben von Professor Dr. Martin und Professor Dr. Vater, Geh. Forsträte in Tharandt. 70. Band. 1919. Preis 10 M.

---

## **Wild und Hund.**

ierte Jagdzeitung. XXV. Jahrg. 1919. Wöchentlich 1 Nummer. Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf.



# Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen.

---

Organ für  
naturwissenschaftliche Forschungen  
auf dem Gebiete der Landwirtschaft.

---

Unter Mitwirkung  
sämtlicher Deutschen Versuchs-Stationen

herausgegeben von

**Prof. Dr. G. Fingerling,**

Vorstand der Königl. landwirtschaftlichen Versuchsstation Möckern.

*„Concordia parvae res crescunt . . .“*



BERLIN  
VERLAGSBUCHHANDLUNG PAUL PAREY

Vorlag für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen

SW. 11, Hedemannstraße 10 u. 11

1917.



## Die Verwendung von Titantrichlorid in der analytischen Praxis.

1. Bemerkungen zur Methodik des Titrierverfahrens. 2. Zur Untersuchung von Kupfervitriol (2. Mitteilung). 3. Bestimmung des bei Zuckerbestimmungen mit FEHLING'scher Lösung ausgeschiedenen Kupfers. 4. Bestimmung von Eisenoxyd neben Eisenoxydul; Untersuchung von Eisenvitriolen des Handels. 5. Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd. 6. Zusammenfassung und kurze Beschreibung der Arbeitsweise.

Von

F. MACH und P. LEDERLE.

(Mit 2 Textabbildungen.)

---

### 1. Bemerkungen zur Methodik des Titrierverfahrens.

Die sehr befriedigenden Erfahrungen, die bei der Kupferbestimmung in Kupfervitriolen des Handels mit dem etwas abgeänderten Verfahren von RHEAD-MOSER von uns gemacht wurden,<sup>1)</sup> haben uns veranlasst, das Titrierverfahren mit Titantrichlorid möglichst zu vervollkommen und seine Brauchbarkeit für weitere analytische Zwecke zu prüfen. Wir haben uns dabei überzeugt, dass man es hier mit einer Methode zu tun hat, die nicht nur durchaus exakte Ergebnisse liefert, sondern auch vielseitiger Anwendung fähig ist. Dabei sind die im nachstehenden geschilderten Verwendungsmöglichkeiten keineswegs vollständig; es ist vielmehr ziemlich sicher, dass das Titantrichlorid noch zu manchen anderen quantitativen Bestimmungen benutzt werden kann.<sup>2)</sup> Wir hoffen darüber später berichten

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1914, Bd. 84, S. 129—143.

<sup>2)</sup> So hat es uns inzwischen auch bei der Bestimmung des Kupfergehaltes in Kupferoxydammoniak, das wir zur Zeit bei noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen benutzen, vorzügliche Dienste geleistet.

zu können, betonen aber, dass wir uns dieses Arbeitsgebiet nicht vorbehalten wollen, sondern es begrüßen werden, wenn die Prüfung der Methode auch von anderer Seite in die Hand genommen wird.

Für das Titrierverfahren selbst haben sich folgende Abänderungen als zweckmässig erwiesen.

Anstelle der früher benutzten annähernd  $\frac{1}{10}$ -normalen Titantrichloridlösung verwendet man besser eine ungefähr  $\frac{1}{15}$ -normale Lösung, von der 1 ccm 4 bis 5 mg Cu entspricht. Man muss zu ihrer Herstellung rund 75 ccm der käuflichen 15 %igen Lösung auf 1 l verdünnen. Man erreicht durch die grössere Verdünnung, dass die Titrierflüssigkeit weniger stark gefärbt ist, so dass das Ablesen in der Bürette leichter und genauer wird. Auch kann man alsdann ohne irgendwelche Schwierigkeit bei Licht (Gasglühlicht)<sup>1)</sup> titrieren.

Das Kochen der zu titrierenden Flüssigkeit mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 zum Austreiben des Luftsauerstoffes ist wegen der dabei entweichenden HCl-Dämpfe lästig. Ein Ersatz der konzentrierten Salzsäure durch Schwefelsäure bewährte sich nicht besonders. Die Titration ist zwar ausführbar, doch tritt der Umschlag zu unvermittelt ein, so dass man leicht übertitriert und daher auch weniger scharfe Ergebnisse erzielt. Dagegen kann man, ohne dass sich die beim Titrieren erhaltenen Werte ändern oder der Umschlag weniger scharf wird, eine Salzsäure verwenden, die durch Verdünnen von 250 ccm der Säure vom spez. Gew. 1.19 mit 900 ccm Wasser oder durch Auffüllen von 218 ccm derselben Säure mit Wasser auf 1 l erhalten wird. Diese Säure enthält rund 10 % HCl und hat ein spez. Gewicht von 1.05. Es ist natürlich überflüssig, bei der Verdünnung besonders sorgfältig zu verfahren, oder die zuzusetzende Menge genau abzumessen. Man gibt zu 25 ccm der zu titrierenden Flüssigkeit etwa 20 ccm der verd. Salzsäure, wirft, um das Stossen zu vermeiden, 2—3 Bimssteinstückchen hinein und kocht einige Minuten. Man darf die Flüssigkeit jedoch nicht zu weit einkochen lassen; wird die Säurekonzentration zu niedrig, so lässt sich der Endpunkt bei der Bestimmung von Kupfer nicht mehr genügend sicher erkennen. Durch ein 5 Minuten langes Kochen,

---

<sup>1)</sup> Die Verwendbarkeit elektrischer Beleuchtung konnte nicht geprüft werden.

das auch bei Zugabe von 5 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  genügt, wird indessen der eintretende Fehler noch nicht hervorgerufen, wenn man im Erlenmeyerkölbchen auf einer nicht zu grossen Flamme erhitzt.

Die Unbequemlichkeit der Methode, die darin besteht, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit unter  $\text{CO}_2$  oder einem andern indifferenten Gas abkühlen und titrieren muss, ist leicht zu beheben. Bedient man sich der in Fig. 2 schematisch

dargestellten Apparatur, die sich jedermann selbst herichten kann, so wird man nach ganz kurzer Übung zugeben müssen, dass das Titrieren durchaus nicht umständlicher oder zeitraubender ist, wie andere titrimetrische Bestimmungen. Wir haben zunächst erwartet, durch Anwendung einer  $\text{CO}_2$ -Bombe, die mit Regulierventil angeschlossen wurde, Vorteile zu erzielen. Es hat sich indessen ergeben, dass das  $\text{CO}_2$  in der

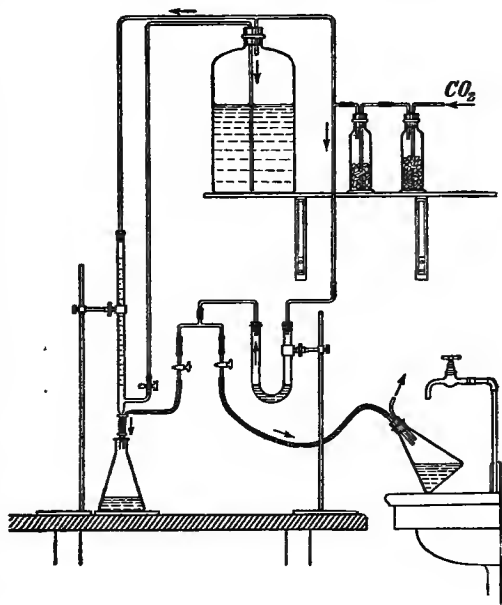


Fig. 2.

Bombe nicht sauerstofffrei war und dass daher der Titer der Titantrichloridlösung sehr unbeständig wurde. Wir bedienen uns nunmehr zweier Kippscher Apparate; der eine ist an die der Vorratsflasche vorgeschalteten Waschflaschen, der andere an das U-Rohr angeschlossen, das zu dem Titrierkölbchen führt.

Wie die Figur zeigt, stehen Vorratsflasche und Bürette unter  $\text{CO}_2$ -Druck, der natürlich nur ganz schwach zu sein braucht, denn die Heberöhre, die aus der Vorratsflasche zur Bürette geht, füllt die Bürette auch ohne Druck. Zwischen  $\text{CO}_2$ -Ent-

wickler und Vorratsflasche schaltet man, um die etwa noch vorhandenen Sauerstoffreste zu entfernen, zwei Waschflaschen ein, die mit verd.  $\text{TiCl}_3$ -Lösung getränkte Bimssteinstücke enthalten. Ferner empfiehlt es sich, um die Einwirkung der Lichtstrahlen auf die  $\text{TiCl}_3$ -Lösung zu verhüten, für die Vorratsflasche dunkles Glas zu nehmen, sie mit einer Hülle aus schwarzer oder schwarz lackierter Pappe zu umgeben und die etwa nicht gedeckten Teile, sowie das Heberrohr nach der Bürette durch schwarzen Lack für Licht undurchlässig zu machen.<sup>1)</sup> Die Kautschukverbindungen sind auf das geringste und kürzeste Maß zu beschränken und, was besonders wichtig ist, mit Paraffin sorgfältig zu dichten.<sup>2)</sup>

Die Abzweigung nach dem U-Rohr, die, wie schon erwähnt, durch einen 2.  $\text{CO}_2$ -Entwicklungsapparat ersetzt werden kann, dient erstens dazu, die zu titrierende Flüssigkeit nach dem Kochen unter einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre mit Hilfe eines kalten Wasserstrahls abzukühlen und zweitens in das unter die Bürette gebrachte Kölbchen einen  $\text{CO}_2$ -Strom zu leiten. Die Stärke des  $\text{CO}_2$ -Stroms wird durch die Stellung der beiden Glashähne bestimmt und durch die mehr oder minder starke Bewegung der U-Rohrfüllung, für die sich verdünntes Glyzerin (1:1) gut bewährt hat, kenntlich gemacht. Das Einstromungsröhrchen ist am Schlauchstück der Bürette durch 2 dünne Kautschukringe befestigt. Ein tieferes Einbringen dieses Röhrchens in das Titrierkölbchen oder ein weiterer Verschluss sind überflüssig. Den Auslauf aus der Bürette regelt man hier besser durch ein kurzes kugeliges Glasstäbchen, das in das die Auslaufspitze tragende Schlauchstück gebracht ist.<sup>3)</sup> Mit Hilfe dieses Glasstäbchens, das natürlich genau passen muss, kann man den Zufluss der Titrierflüssigkeit mindestens ebenso sicher bemessen, wie mit einem Quetschhahn, denn man hat es nach kurzer Gewöhnung völlig in der Hand, einzelne Tropfen und selbst Bruchteile eines Tropfens auslaufen zu lassen.

Bei Verwendung der beschriebenen Vorrichtungen ist es gelungen, die Beständigkeit der  $\text{TiCl}_3$ -Lösung ganz bedeutend

---

<sup>1)</sup> Eine bemerkenswerte Wirkung des diffusen Tageslichts haben wir übrigens bisher nicht beobachtet.

<sup>2)</sup> Das erwärmte Paraffin wird mit einem Pinsel überall gleichmässig aufgetragen.

<sup>3)</sup> Diese einfache und seit langem bekannte Vorrichtung ist wohl in den meisten Laboratorien im Gebrauch.

zu erhöhen. Es musste früher mit einem ziemlich erheblichen Sinken des Titors von einem Tag zum andern gerechnet werden, so dass es, namentlich bei frischer Füllung des  $\text{CO}_2$ -Entwicklers nötig war, den Titer vor- und nachmittags zu stellen. Nunmehr hält sich die  $\text{TiCl}_3$ -Lösung mehrere Tage unverändert. Über die Änderung des Titors gibt die folgende Zahlenreihe Auskunft.

Datum	50 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Kupfersulfatlösung verbrauchten ccm $\text{TiCl}$ -Lösung	1 ccm $\text{TiCl}_3$ -Lösung entspricht daher	Zwischenzeit
4. Januar	6.30	5.0449	—
16. "	6.30	5.0449	12 Tage
20. "	6.30	5.0449	4 "
7. Februar	6.35	5.0051	18 "
20. "	6.45 <sup>1)</sup>	4.9275	13 "
28. "	6.50	4.8896	8 "
12. März	6.55	4.8523	12 "
23. "	6.55	4.8523	11 "
28. "	6.55	4.8523	5 "

Übrigens ist die Titerstellung sowohl mit einer Lösung von chemisch reinem Kupfervitriol wie mit Eisenchloridlösung so rasch und bequem auszuführen, dass diese ja auch bei anderen Titerflüssigkeiten vorkommende Veränderlichkeit ohne weiteres in den Kauf genommen werden kann, zumal man wohl meistens mehrere Bestimmungen hintereinander vornehmen wird. Schliesslich noch ein Wort über die Kosten der Methode. J. v. BERTALAN<sup>2)</sup> sagt in einer Arbeit über die Bestimmung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dass Titantrichlorid wohl hierfür sehr zuverlässig zu sein scheint, dass es aber für den täglichen Gebrauch zu teuer ist. Nun kostet 1 kg 15 %ige Lösung rund 10 M. Für 1 l der Titrierlösung gebraucht man 75 ccm. Da zu einer Bestimmung selbst mit Einschluss der für die Titerstellung nötigen Menge nicht mehr als 25 ccm verbraucht werden, so betragen die Kosten annähernd 2—3 Pf.; bei Doppelbestimmungen also 4—6 Pf. Wir glauben nicht, dass man daher wegen zu hoher Kosten, denen ja bei anderen Reagentien ebenfalls Ausgaben gegenüberstehen, auf die Vorteile dieses zuverlässigen Verfahrens zu verzichten braucht.

<sup>1)</sup> Der  $\text{CO}_2$ -Apparat musste vorher frisch gefüllt werden.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1916, Bd. 40, S. 373.

## 2. Zur Untersuchung von Kupfervitriol.

Unserer 1. Mitteilung über die Untersuchung von Kupfervitriolen des Handels sind noch einige nachträglich ausgeführte vergleichende Bestimmungen des Kupfers durch Elektrolyse und durch Titration mit  $\text{TiCl}_3$  anzufügen.<sup>1)</sup> Die Bestimmungen erfolgten in der von Eisen befreiten Lösung<sup>2)</sup> und unter Anwendung von 0.5 g Substanz.

J.-Nr.	Gehalt an Cu		Unterschied gegen Elektrolyse %
	elektrolytisch %	titrimetrisch %	
3912	25.53	25.51	— 0.02
Sch. 79	24.90	24.80	— 0.10
" 85	25.50	25.37	— 0.13
" 87	25.68	25.63	— 0.05
" 102	25.28	25.12	— 0.16
" 123	25.10	25.09	— 0.01

im Mittel: — 0.08

Diese geringfügigen Unterschiede in Verbindung mit unseren früheren Befunden rechtfertigen es u. E., dass die Titantrichloridmethode als ein vollwertiger Ersatz des elektrolytischen Verfahrens anerkannt wird. Es wird damit auch möglich sein, die chemische Untersuchung der Handelsvitriole zu vereinfachen und zu verbilligen, ohne die Sicherheit der Ergebnisse zu beeinträchtigen. Bei dem hohen Wert des Kupfervitriols haben die Verbraucher wie auch der reelle Handel ein erhebliches Interesse daran, den Preis nach dem wertbestimmenden Bestandteil zu regeln. Nimmt man an, dass der Preis von 100 kg des technisch reinen Vitriols nach dem Kriege wie vorher nur etwa 50 M. betragen wird<sup>3)</sup> und legt man für technisch reinen Vitriol eine Gewährleistung von 99.5 %  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  oder 25.15 % Kupfer<sup>4)</sup> zu Grunde, so berechnet sich schon bei einem Untergehalt von 2 %  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  oder 0.5 % Cu für eine Wagen-

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 136.

<sup>2)</sup> Für die Elektrolyse wurde die Salzsäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure verjagt.

<sup>3)</sup> Die hohen Kriegspreise bedingen natürlich bei Untergehalt einen weit grösseren Minderwert.

<sup>4)</sup> Die meisten Vitriole weisen einen höheren Gehalt auf, so dass es wohl auf keine Schwierigkeiten stossen wird, diesen Wert als Grenzzahl zu benutzen.



ladung von 100 dz der erhebliche Unterwert von rund 100 M. Da bekanntlich bei Vitriolen des Handels, vor allem bei den gemahlenden, der Gehalt an Eisenvitriol recht hohe Beträge erreichen kann, und der Anreiz, derartige Erzeugnisse zu vertreiben, um so stärker ist, je grösser die Spannung zwischen dem Preis des Kupfer- und des Eisenvitriols ist, wird der Verkehr mit Kupfervitriol nur dann auf eine gesunde Grundlage gestellt werden, wenn eine bindende Gewährleistung für den Kupfergehalt eingeführt wird.

Sollte es, wie man vermutet, nach dem Kriege zu einem unter staatlicher Aufsicht stehenden Kupfersyndikat mit Monopolcharakter kommen, so wird es Sache der Landw. Interessenvertretungen sein, bei Zeiten dafür einzutreten, dass die Verkehrsbedingungen für Kupfervitriol so geregelt werden, dass die landw. Verbraucher nicht geschädigt werden. Die landw. Versuchs-Stationen aber werden dafür zu sorgen haben, dass auch diese nur scheinbar unbedeutende Frage bei der Fülle der nach dem Kriege zu lösenden Aufgaben von landwirtschaftlichem Interesse nicht übersehen wird.

Nach dieser kurzen Abschweifung mögen noch einige Umstände erörtert werden, die bei der Kupferbestimmung in Vitriolen<sup>1)</sup> beachtet zu werden verdienen.

Um das Eisen aus der Kupferlösung quantitativ zu entfernen, ist es notwendig, es in die Oxydform überzuführen, was am einfachsten durch Behandlung mit  $H_2O_2$  in schwach ammoniakalischer Lösung geschieht. Es hat sich herausgestellt, dass auf Zusatz von Ammoniak und  $H_2O_2$  mitunter ein starker, dunkelbrauner, kupferhaltiger Niederschlag entsteht, der schlecht filtriert und verursacht, dass der Eisenniederschlag auch bei der 2. Fällung noch etwas Kupfer einschliesst. Man kann nun die Bildung dieses Niederschlags verhindern, wenn man der wässrigen Lösung des Vitriols etwas Chlorammonium (auf 10 g Vitriol ungefähr 10 ccm einer 10 %igen Lösung) zufügt und erst hierauf mit Ammoniak und  $H_2O_2$ <sup>2)</sup> versetzt. Der Nieder-

<sup>1)</sup> Die folgenden Ausführungen gelten z. T. auch für die Bestimmung des bei der Zuckeranalyse mit Fehlingscher Lösung abgeschiedenen Kupfers; vergl. den folgenden Abschnitt.

<sup>2)</sup> Bei der Verwendung von  $H_2O_2$  ist, wie in Abschnitt 3 näher ausgeführt ist, auf die Gegenwart von Nitraten zu achten, die eine kleine Korrektur erforderlich machen.

schlag ist dann schon bei der ersten Fällung fast frei von Kupfer, so dass die 2. Fällung des Eisenoxys mit Sicherheit als kupferfrei angesehen werden kann.

Wäre man sicher, dass das Eisen ausschliesslich in Form von Oxydul vorhanden ist, so würde man sich die Ausfällung überhaupt ersparen können; wie wir weiter unten zeigen werden, lässt sich die Oxydation von Eisenvitriol beim Auflösen hintanhalten, wenn man dem in das Lösungsgefäss gebrachten Kupfervitriol etwas Ammonsulfat zugibt.<sup>1)</sup> Man wird indessen einstweilen damit rechnen müssen, dass wenigstens ein Teil des Eisens in die Oxydform übergegangen ist; es wird sich daher bei allen etwas eisenreicheren Vitriolen empfehlen, die Entfernung des Eisens nicht zu unterlassen. Bei den hochwertigen Vitriolen aber, deren Gehalt an  $\text{FeSO}_4$  nicht mehr als einige Zehntel v. H. beträgt, kommt man mit den angegebenen Vorsichtsmassregeln völlig aus und erhält dann für den Kupfergehalt Werte, die durchaus einwandfrei sind. Wir werden bei späteren Untersuchungen festzustellen suchen, ob es überhaupt Kupfervitriole gibt, die Eisenoxyd enthalten. Vermutlich enthalten die gut kristallisierten, rein blau gefärbten Vitriole das Eisen nur in Form von Oxydul, was natürlich die Kupferbestimmung weiter vereinfachen würde.

Ferner haben wir gefunden, dass der Umschlag bei der Titration des Kupfers mit  $\text{TiCl}_3$  — Indikator Eisenchlorid — etwas unscharf wird, wenn die zu titrierende Kupfermenge eine gewisse Menge überschreitet. Enthält aber die zur Titration abgemessene Lösung nicht mehr als 100 mg Cu, so dass bei der oben angegebenen Stärke der Titantrichloridlösung<sup>2)</sup> höchstens 25 ccm verbraucht werden, so gibt sich der Übergang von schwach rotbraun in milchweiss so genau zu erkennen, dass man bei einiger Übung sogar beurteilen kann, ob man einen ganzen oder einen halben Tropfen zuzusetzen hat, um den Endpunkt zu erreichen. Paralleltitrationen (aus derselben Lösung) liefern daher fast ohne Ausnahme genau die gleichen Werte. Die besten Ergebnisse werden bei einem Verbrauch von 5—15 ccm  $\text{TiCl}_3$  erzielt.

---

<sup>1)</sup> Vergl. den Abschnitt 4.

<sup>2)</sup> 1 ccm = 4—5 mg Cu.

Dies hat uns auch veranlasst, anstelle der früher verwendeten Bürette von 50 ccm Inhalt eine solche von 25 ccm<sup>1)</sup> zu benutzen, die eine innere Weite von 7.4 mm hat, so dass die Teilstriche für  $\frac{1}{10}$  ccm 2.3 mm von einander entfernt sind und das scharfe Ablesen sehr erleichtert wird.

Schliesslich ist hervorzuheben, dass neutrale und saure Lösungen von Kupfervitriol merkwürdigerweise ein Schlieren der Messgefässe hervorrufen. Es ist dabei gleichgültig, ob die Lösung Salz- oder Schwefelsäure enthält. Benutzt man die gleiche Pipette einige Male nacheinander, so ist stets das Zusammenlaufen einzelner Tropfen an den Wandungen zu beobachten. Die Ursache dieser Erscheinung, die übrigens auch bei chemisch reinem Vitriol beobachtet wurde, haben wir nicht feststellen können. Man kann indessen diese Fehlerquelle, die das gerade hier erforderliche genaue Abmessen beeinträchtigt, leicht beseitigen, wenn man die Pipette mit etwas Alkohol (jedoch nicht mit Äther) ausspült, sobald sich das Schlieren bemerkbar macht.

### 3. Titration des bei Zuckerbestimmungen mit FEHLING'scher Lösung ausgeschiedenen Kupfers.

Die Bestimmung der Zuckerarten, bei der das durch Kochen mit FEHLING'scher Lösung ausgeschiedene Kupferoxydul entweder als Cu oder als CuO im ALLIHN'schen Röhrchen gewichtsanalytisch ermittelt wird, erfordert für diesen Teil des Verfahrens einen recht grossen Arbeits- und Zeitaufwand. Das Herrichten gut filtrierender Röhrchen, das Sammeln und Auswaschen des Niederschlags und die weitere Behandlung bis zur Wägung sind nicht nur recht umständlich, sondern auch nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten fehlerlos und mit befriedigenden Ergebnissen auszuführen. Es sind daher auch zahlreiche maßanalytische Methoden ausgearbeitet worden, die das gewichtsanalytische Verfahren ersetzen sollen. Sie mögen in ihren wichtigsten Grundzügen hier kurz besprochen werden.

Die von FEHLING eingeführte und von v. SOXHLET<sup>2)</sup> abgeänderte Methode beruht bekanntlich darauf, dass man die auf

<sup>1)</sup> Wir verwenden eine Bürette mit SCHELLBACH-Streifen, die von der Firma WAGNER & MUNZ, München, geliefert wurde.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 1880, Bd. 21, S. 227; vergl. auch J. KÖNIG: Untersuchung landwirtsch. und gewerblich wichtiger Stoffe. 4. Aufl., S. 270.

etwa 1 % eingestellte Zuckerlösung nach einigen Vorversuchen zu 50 ccm FEHLINGScher Lösung gibt, so lange kocht, als für die betreffende Zuckerart vorgeschrieben ist, und danach das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat mit Ferrocyankalium auf Kupfer prüft. Das Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis die zugegebene Zuckerlösung eine vollständige Reduktion der Kupferlösung ergibt. Das Verfahren hat zahlreiche Mängel, denen vor allem das unsichere Erkennen des Endpunktes, die zeitraubende Vortitration und die bei grösseren Zuckermengen und bei verunreinigten Zuckerlösungen abweichenden Ergebnisse gehören. Wir halten es daher nicht für notwendig, näher hierauf einzugehen.

Zur Bestimmung des Kupfers, das in der FEHLINGSchen Lösung nach dem Kochen verbleibt, hat man besonders die Eigenschaft von Kupferoxydsalzlösungen benutzt, aus Jodkalium Jod frei zu machen. Die Reaktion beruht auf der Gleichung:  $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KJ} = 2\text{KSO}_4 + \text{Cu}_2\text{J}_2 + \text{J}_2$  und scheint zuerst von DE HAËN (LIEBIGS Annalen Bd. 91, S. 237) für die Bestimmung von Kupfer selbst angewandt worden zu sein.

K. B. LEHMANN<sup>1)</sup> und RIEGLER<sup>2)</sup> versetzen die nach dem Kochen mit Zuckerlösung von ausgeschiedenem Kupfer befreite FEHLINGSche Lösung mit Schwefelsäure, geben Jodkalium und Stärkelösung zu und titrieren mit Natriumthiosulfat.

MAQUENNE<sup>3)</sup> sucht das Verfahren zu vereinfachen, indem er 10 ccm FEHLINGScher Lösung und die Zuckerlösung, die weniger als 50 mg Traubenzucker enthalten muss, auf 30 ccm auffüllt, rasch zum Kochen erhitzt, 2 Minuten im Sieden erhält, nach dem Abkühlen 20 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 50 Vol.-% und 10 ccm 10 %ige KJ-Lösung zusetzt und sofort mit Thiosulfat und Stärkelösung als Indikator titriert.

GARNIER<sup>4)</sup> sucht die Methode durch genaue Einstellung der Kupferlösung zu verbessern.

---

<sup>1)</sup> Arch. Hyg. 1897, Bd. 30, S. 267; nach Chem. Centrbl. 1897, II, S. 203.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anal. Chem. 1898, Bd. 37, S. 22; vergl. die Prioritätsansprüche LEHMANNs dazu: Ebenda S. 311.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. Chim. 1898 (3), Bd. 19/20, S. 921; nach Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1899, Bd. 2, S. 660.

<sup>4)</sup> Journ. Pharm. Chim. 1899 (6), Bd. 9, S. 326; nach Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1899, Bd. 2, S. 805.

Mit der Methode beschäftigten sich ferner SCHOORL,<sup>1)</sup> der ähnlich wie MAQUENNE verfährt, BARTH,<sup>2)</sup> der die schwierige Erkennbarkeit des Umschlags durch Verringerung der Menge der Zuckerlösung zu umgehen sucht, und UTZ,<sup>3)</sup> der es vorzieht, den Kupferniederschlag selbst nach dem Auswaschen und Lösen in verdünnter Salpetersäure mit Jod und Thiosulfat zu titrieren. HOLLAND<sup>4)</sup> löst das auf Glaswolleasbestfilter abfiltrierte Kupferoxydul in starker Salpetersäure, dampft das Filtrat bis zum Aufhören der nitrosen Dämpfe ein und titriert nach Zusatz von 20 ccm gesättigter Zinkacetatlösung, 20 ccm KJ-Lösung (165 g in 1 l) und 60 ccm H<sub>2</sub>O mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. Sehr ähnlich verfährt PETERS,<sup>5)</sup> gibt aber kein Zinkacetat zu. SCALES<sup>6)</sup> dagegen behandelt das in der FEHLINGSchen Lösung suspendierte Cu<sub>2</sub>O mit Salzsäure, wobei CuCl entsteht und titriert in einem aliquoten Teil der Lösung das nach Zusatz von  $\frac{1}{20}$ -n. Jodlösung verbleibende Jod mit  $\frac{1}{20}$ -n. Thiosulfatlösung zurück. LINDFORS<sup>7)</sup> fügt die abfiltrierte FEHLINGSche Lösung zu einer angesäuerten konzentrierten Jodkaliumlösung und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat.

Die Jodidmethode ist ausserdem in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des Kupfers selbst bearbeitet worden von MOSER,<sup>8)</sup> FERNECKES und KOCH,<sup>9)</sup> GERLINGER,<sup>10)</sup> CANTONI und

1) Zeitschr. f. angew. Ch. 1899, S. 633.

2) Schweiz. Wchschr. Pharm. Bd. 37, S. 290; nach Chem. Centrbl. 1899, II, S. 455.

3) Pharm.-Ztg. Bd. 45, S. 998; nach Chem. Centrbl. 1901, II, S. 277.

4) Journ. of. Ind. and Engin. Chim. Bd. 1, S. 313; nach Chem. Centrbl. 1909, II, S. 1774.

5) Journ. Americ. Chem. Soc. Bd. 34, S. 422; nach Chem. Centrbl. 1912, I, S. 1796 und II, S. 957.

6) Journ. of Biol. Chem. Bd. 23, S. 81; nach Chem. Centrbl. 1916, I, S. 310.

7) Die Deutsche Zuckerind. 1911, Bd. 36, S. 679; nach Jahresbericht f. Agrik.-Chem. 1911, S. 651.

8) Zeitschr. f. anal. Chem. 1905, Bd. 43, S. 597; Chem.-Ztg. 1907, Bd. 31, S. 74 und Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 56, S. 143; nach Chem. Centrbl. 1907, II, S. 2082.

9) Journ. Americ. Chem. Soc. Bd. 27, S. 1224; nach Chem. Centrbl. 1905, II, S. 1693.

10) Zeitschr. f. angew. Chemie Bd. 19, S. 520; nach Chem. Centrbl. 1906, I, S. 1574.

ROSENSTEIN,<sup>1)</sup> GOOCH und HEATH,<sup>2)</sup> SUGIURA und KOBER,<sup>3)</sup> sowie von LANDER und GEAKE.<sup>4)</sup>

Nach BENJAMIN<sup>5)</sup> ist das Verfahren von LEHMANN für Zuckerbestimmungen im Harn sehr brauchbar. Ebenso haben RUPP und LEHMANN<sup>6)</sup> nach geringer Abänderung der LEHMANNschen Arbeitsweise gute Ergebnisse bei Harnuntersuchungen erzielt. VON DER HEIDE<sup>7)</sup> hat gefunden, dass der Zucker in Weinen mit bis zu 0.35 % Zucker mit Vorteil nach der von SCHOORL (siehe oben) benutzten Methode bestimmt werden kann. APPELIUS und SCHMIDT<sup>8)</sup> wenden das Verfahren für die Zuckerbestimmung in Gerbmateriale an; die Brauchbarkeit wird von SCHWENK<sup>9)</sup> und LAUFFMANN<sup>10)</sup> bestätigt.<sup>11)</sup>

Das Verhalten des Jods zu Kupferverbindungen wird noch bei einigen anderen vorgeschlagenen Methoden benutzt. So titriert ZECHINI<sup>12)</sup> das in Form von Kupferoxyd vorhandene Kupfer nach überschüssigem Zusatz einer Lösung von 19.878 g Thiosulfat und 8 g Rhodankalium in 1 l mit Hilfe einer Lösung von 5.089 g J und 20—25 g KJ in 1 l (Indikator: Stärkelösung). Die Rhodankalium-Thiosulfatlösung soll ebensowenig wie das Rhodankupfer auf Jod einwirken.

LITTERSCHEID<sup>13)</sup> fällt schwach saure oder neutrale Kupferlösungen nach Zusatz von schwefliger Säure, die nicht störend

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. Paris (3), Bd. 35, S. 1069; nach Chem. Centrbl. 1907, I, S. 508.

<sup>2)</sup> Americ. Journ. Science Silliman (4), Bd. 24, S. 65; nach Chem. Centrbl. 1907, II, S. 847.

<sup>3)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. Bd. 34, S. 818; nach Chem. Centrbl. 1912, II, S. 752.

<sup>4)</sup> Analyst Bd. 39, S. 116; nach Chem. Centrbl. 1914, I, S. 1605.

<sup>5)</sup> Deutsch. med. Wochenschr. Bd. 24, S. 551; nach Chem. Centrbl. 1898, II, S. 867.

<sup>6)</sup> Apoth.-Ztg. Bd. 24, S. 73; nach Chem. Centrbl. 1909, I, S. 876, und Arch. d. Pharm. Bd. 247, S. 516; nach Chem. Centrbl. 1910, I, S. 303.

<sup>7)</sup> Landw. Jahrb. Bd. 43, Erg.-Bd. 1, S. 178; nach Chem. Centrbl. 1912, II, S. 2129.

<sup>8)</sup> Collegium 1913, S. 308; nach Chem. Centrbl. 1913, II, S. 390.

<sup>9)</sup> Ebenda 1914, S. 37; nach Chem. Centrbl. 1914, I, S. 705.

<sup>10)</sup> Ebenda S. 743; nach Chem. Centrbl. 1914, I, S. 273.

<sup>11)</sup> Während des Druckes dieser Arbeit haben SCHOORL und REGENBOGEN (Zeitschr. analyt. Chem. 1917, Bd. 56, S. 191) Untersuchungen veröffentlicht, nach denen die jodometrische Restkupferbestimmung durchaus zufriedenstellende Werte liefert; die Kritik von RUOSS (ebenda 1916, Bd. 55, S. 1) sei nicht zutreffend.

<sup>12)</sup> Staz. sperim. agr. ital. Bd. 32, S. 117; nach Chem. Centrbl. 1899, I, S. 1085.

<sup>13)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 1902, Bd. 41, S. 219.

wirkt, mit Jodkalium als Kupferrhodanür und titriert das in schwachem Überschuss zugegebene Jodkalium mit Silbernitrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure zurück. Mit KJ fällbare Basen, Halogenwasserstoffe und Körper, die Jod aus KJ freimachen, dürfen nicht zugegen sein.

LITTERSCHEID und BORNEMANN<sup>1)</sup> benutzen auch das Verhalten von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , bei Gegenwart von arseniger Säure in essigsaurer Lösung durch Jodkalium quantitativ in Kupferjodür übergeführt zu werden, während Kupferoxyd Jod freimacht, das  $\text{As}_2\text{O}_3$  zu  $\text{As}_2\text{O}_5$  oxydiert. Man erhitzt 50 ccm Kupferlösung (49.948 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in 1 l) mit 20 ccm Seignettesalzlösung im 200-Kölbchen zum Sieden, gibt 25 ccm der höchstens 1 % enthaltenden Traubenzuckerlösung zu und kocht 2 Minuten. Darnach gibt man sofort 50 ccm  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lsg. (9.9 g in 1 l), 30 ccm Essigsäure von 96 % und nach dem Abkühlen 7 g KJ zu. Man füllt auf, filtriert nach 10 Minuten und titriert in 100 ccm die noch vorhandene  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. BANG<sup>2)</sup> endlich hält das ausgeschiedene  $\text{Cu}_2\text{O}$  durch KCl in Lösung und titriert direkt mit  $\frac{1}{100}$ -n. Jodlösung (Stärkelösung als Indikator). Der Endpunkt der Reaktion:  $\text{CuCl} + \text{J} + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CuCO}_3 + \text{KCl} + \text{KJ}$  soll trotz der Eigenfärbung der Kupferlösung scharf erkennbar sein. Zur Bestimmung sind nicht mehr als 10 mg Zucker zu verwenden. Bei der Abkühlung nach dem Kochen und beim Titrieren muss eine nachträgliche Luftoxydation des Kupferoxyduls verhütet werden. Eiweiss und andere Jod-bindende Stoffe dürfen nicht zugegen sein. LEY und DICHGANS<sup>3)</sup> schlagen vor, das in der FEHLINGSchen Lösung nach der Reduktion und dem Entfernen des Niederschlags verbleibende Kupfer mit Ferricyankalium, das sich mit dem Kupfer in saurer Lösung quantitativ umsetzt, auszufällen und im Filtrat das überschüssige Ferricyankalium mit Hilfe von Jodkalium zu bestimmen. Das nach Zusatz von KJ ausgeschiedene Jod wird in Gegenwart eines Zinksalzes, das eine Rückwirkung des ausgeschiedenen Jods auf das Ferrosalz verhütet, mit Thiosulfat titriert.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, Bd. 22, S. 2423; nach Chem. Centrbl. 1910, I, S. 199.

<sup>2)</sup> Biochem. Zeitschr. Bd. 49, S. 1; nach Chem. Centrbl. 1913, I, S. 1544.

<sup>3)</sup> Pharm. Zeitg. Bd. 48, S. 689; nach Chem. Centrbl. 1903, II, S. 772.

In analoger Weise benutzen RUPP und KRAUS<sup>1)</sup> xanthogen-saures Kalium, das nach dem früher von GRETE<sup>2)</sup> angegebenen, maßanalytischen, ohne Indikator arbeitenden Verfahren in bicarbonatalkalischer Lösung Kupfersalze quantitativ ausfällt. RUPP und KRAUS tragen die Kupferlösung in eine titrierte Lösung des Xanthogenats ein, füllen auf und bestimmen den Rest des Kaliumxanthogenats jodometrisch im Filtrat.

Eine grössere Reihe von Arbeiten benutzt Permanganat. CAVEN und HILL<sup>3)</sup> lösen das auf dem Porzellan-Gooch-Tiegel gesammelte  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit Hilfe von titrierter und mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerter Permanganatlösung, setzen der erwärmten (höchstens  $50^\circ$ ) Lösung Oxalsäurelösung im Überschuss zu und titrieren mit Permanganat zurück.

M. MÜLLER<sup>4)</sup> löst das auf einem Asbestfilter gesammelte  $\text{Cu}_2\text{O}$  unter Verwendung einer von MOHR angegebenen Reaktion mit saurer Eisenoxydsalzlösung (Eisenammoniak-Alaun) und titriert mit  $\text{KMnO}_4$ . Das Verfahren wurde von BAUMANN<sup>5)</sup> der Vergessenheit entrissen und soll in russischen Zuckerfabriken verbreitete Anwendung gefunden haben. DUSCHSKY,<sup>6)</sup> der verschiedene Methoden vergleichend geprüft hat, empfiehlt dies Verfahren besonders, ebenso MEYZAHN.<sup>7)</sup>

Sehr ähnlich verfahren WOOD und BERRY,<sup>8)</sup> die das  $\text{Cu}_2\text{O}$  in eine mit  $\text{CO}_2$  gefüllte Flasche überführen, mit 25 ccm einer Lösung von 2.5 g Ferrisulfat in 25 %iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzen, einige Minuten kräftig schütteln und die Lösung mit  $\text{KMnO}_4$

---

<sup>1)</sup> Berichte Deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 35, S. 4157; nach Chem. Centrbl. 1903, I, S. 202.

<sup>2)</sup> LIEBIGS Ann. Bd. 190, S. 211.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. Ind. Bd. 16, S. 981 und Bd. 17, S. 124; nach Chem. Centrbl. 1898, I, S. 476 und 1001.

<sup>4)</sup> Centrbl. f. Zuckerind. 1898, Bd. 6, S. 757; nach Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1899, Bd. 2, S. 374.

<sup>5)</sup> Centrbl. f. Zuckerind. 1901, Bd. 9, S. 809; nach Jahresber. f. Agrik.-Chem. 1901, S. 571.

<sup>6)</sup> Deutsch. Zuckerind. 1909, Bd. 34, S. 521; nach Jahresber. f. Agrik.-Chem. 1909, S. 513.

<sup>7)</sup> Centrbl. f. Zuckerind. 1913, Bd. 21, S. 1059; nach Jahresber. f. Agrik.-Chem. 1913, S. 544.

<sup>8)</sup> Proceed. of the Cambridge Philos. Soc. Bd. 12, S. 97; nach Chem. Centrbl. 1903, I, S. 1378.



titrieren.<sup>1)</sup> Abgesehen von einigen kleinen Abänderungen ist das Verfahren von SONNTAG<sup>2)</sup> dasselbe. Auch WOLFF,<sup>3)</sup> sowie BERTRAND<sup>4)</sup> verwerten dieselbe Reaktion. Das Verfahren, das auffallenderweise als von BERTRAND herrührend betrachtet wird,<sup>5)</sup> wurde mit befriedigendem Ergebnis geprüft von FUNK,<sup>6)</sup> BEYERSDORFER,<sup>7)</sup> GRIMBERT<sup>8)</sup> und SAILLARD.<sup>9)</sup> Von ROLLE,<sup>10)</sup> der saure Ferriammoniumlösung benutzt, wird die technische Ausführung des Verfahrens eingehend beschrieben. Auch SCHOORL und REGENBOGEN (Zeitschr. analyt. Chem. 1917, Bd. 56, S. 191) haben neuerdings mit dieser Methode sehr zufriedenstellende Werte erhalten. Sie benutzen jedoch zum Lösen des  $\text{Cu}_2\text{O}$  25 ccm einer nicht angesäuerten 10 %igen Lösung von Eisenammoniakalaun. An dieser Stelle mögen auch die Arbeiten erwähnt werden, die sich mit der auf die Ermittlung des Invertzuckers bisher nicht angewandten titrimetrischen Bestimmung des als Rhodanür ausgefällten Kupfers mit Permanganat beschäftigen. Hierzu gehören Veröffentlichungen von MEADE,<sup>11)</sup> PARR,<sup>12)</sup> GUESS<sup>13)</sup> und MASINO.<sup>14)</sup> JAMIESON LEVY und WELLS<sup>15)</sup> benutzen zum Titrieren des Rhodanürs Kalium-

1) Vergl. hierzu auch die Arbeit von FOSTER: Proceed. Cambridge Philos. Soc. Bd. 14, S. 90; Chem. Centrbl. 1907, II, S. 846, in der das Verfahren auf die Bestimmung von Kupfer angewendet wird.

2) Arb. Kais. Ges.-Amt Bd. 19, S. 447; nach Chem. Centrbl. 1903, I, S. 998.

3) Ann. Chim. anal. appl. Bd. 10, S. 427; nach Chem. Centrbl. 1906, I S. 92.

4) Bull. Soc. Chim. Paris (3) Bd. 35, S. 1285; nach Chem. Centrbl. 1907, I, S. 763.

5) Vergl. SONNTAG (Biochem. Zeitschr. Bd. 53, S. 501; Chem. Centrbl. 1913, II, 904) und ROSENBLATT (ehenda Bd. 57, S. 335; Chem. Centrbl. 1914, I, S. 190).

6) Zeitschr. physiol. Chem. Bd. 56, S. 507; nach Chem. Centrbl. 1908, II, S. 1130.

7) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen Bd. 35, S. 556; nach Chem. Centrbl. 1913, I, S. 1066.

8) Journ. Pharm. et Chim. (7) Bd. 7, S. 105; nach Chem. Centrbl. 1913, I, S. 1067.

9) Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1915, S. 555; nach Chem. Centrbl. 1915, II, S. 1314.

10) Zeitschr. f. Spiritusind. Bd. 39, S. 272.

11) Journ. Americ. Chem. Soc. Bd. 20, S. 610; ref. Chem. Centrbl. 1898, II, S. 794.

12) Journ. Americ. Chem. Soc. Bd. 22, S. 685; ref. Chem. Centrbl. 1900, II, S. 1037.

13) Journ. Americ. Chem. Soc. Bd. 24, S. 708; ref. Chem. Centrbl. 1902, II, S. 823.

14) Chem.-Zeitg. 1909, Bd. 33, S. 1173 und 1185.

15) Journ. Americ. Chem. Soc. Bd. 30, S. 760; ref. Chem. Centrbl. 1908, II, S. 200.

jodat, während GARRIGUES<sup>1)</sup> die darin enthaltene Rhodanwasserstoffsäure alkalimetrisch mit NaOH, Indikator Methylorange, bestimmt. Die von PETERS<sup>2)</sup> und WARD<sup>3)</sup> vorgeschlagene Titration des in das Oxalat übergeführten Kupfers ist ebenfalls nicht auf die Zuckerbestimmung angewandt worden, so dass hierauf verwiesen werden kann. Die von GRIGGI<sup>4)</sup> zur Kupferbestimmung verwendete Reduktion von Cuprisalzen durch Hydroxylamin in alkalischer Lösung ist von IVAR BANG<sup>5)</sup> für die Zuckeranalyse benutzt, doch scheidet er das durch die Einwirkung des Zuckers gebildete Kupferoxydul mit einer Rhodankalium enthaltenden karbonatalkalischen Kupferlösung als Rhodanür aus. Die Kupferlösung wird dann nach dem Kochen und Abkühlen mit einer ebenfalls Rhodankalium enthaltenden Hydroxylaminsulfatlösung auf farblos titriert. Die BANGsche Methode wurde von JESSEN-HANSEN<sup>6)</sup> nachgeprüft. Er hält das Verfahren für bequem und genügend genau, wenn sorgfältig gearbeitet wird. ANDERSEN<sup>7)</sup> bezeichnet die Methode für reine wässrige Lösungen als zuverlässig auch bei Harnuntersuchungen. RADLBERGER<sup>8)</sup> kommt ebenfalls zu einem günstigen Ergebnis.

HATTA<sup>9)</sup> gibt einige Fehlerquellen des Verfahrens von BANG an. Hierauf, wie auf die Entgegnung von BANG,<sup>10)</sup> kann hier nur hingewiesen werden.

v. FILLINGER<sup>11)</sup> vereinigt die Methode von BANG mit der von PAVY<sup>12)</sup> angegebenen Titration der Zuckerlösung mit ammoniakalischer Kupferlösung; v. FILLINGER kocht je 20 ccm einer Lösung von 250 g Rhodankalium, 250 g  $K_2CO_3$  und 25 g  $KHCO_3$

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. Bd. 19, S. 934; nach Chem. Centrbl. 1898, I, S. 416.

<sup>2)</sup> Americ. Journ. Science, SILLIMAN (4) Bd. 10, S. 359; ref. Chem. Centrbl. 1900, II, S. 1293.

<sup>3)</sup> Ebenda Bd. 33, S. 423; ref. ebenda 1912, II, S. 382 und 1698.

<sup>4)</sup> Boll. Chim. Farm. Bd. 43, S. 392; nach Chem. Centrbl. 1904, II, S. 367.

<sup>5)</sup> Biochem. Zeitschr. Bd. 2, S. 271 und Bd. 32, S. 443; nach Chem. Centrbl. 1907, I, S. 375 und 1911, II, S. 307.

<sup>6)</sup> Ebenda Bd. 10, S. 249; nach Chem. Centrbl. 1908, II, S. 101.

<sup>7)</sup> Ebenda Bd. 15, S. 76; nach Chem. Centrbl. 1909, I, S. 319.

<sup>8)</sup> Östr.-ung. Zeitschr. f. Zuckerind. und Landw. 1911, Bd. 40, S. 889; nach Jahresber. f. Agrik.-Chem. 1911, S. 651.

<sup>9)</sup> Biochem. Zeitschr. Bd. 52, S. 1; nach Chem. Centrbl. 1913, II, S. 541.

<sup>10)</sup> Ebenda Bd. 56, S. 159.

<sup>11)</sup> Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1911, Bd. 22, S. 605.

<sup>12)</sup> Journ. of Physiology 1907, Bd. 36, S. 145; nach Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1909, Bd. 18, S. 692.

in 1 l und einer 4.278 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in 1 l enthaltenden Lösung unter Zugabe von 3–4 g NaCl in einem Kölbchen, das durch 2 als Ventile wirkende, mit alkalischer Pyrogallol-lösung gefüllte Erlenmeyer vom Luftzutritt abgeschlossen ist, mit der Zuckerlösung, deren Gehalt durch eine Vorbestimmung annähernd bekannt ist, bis Entfärbung stattfindet.

BENEDIKT<sup>1)</sup> verwertet dieselben Grundlagen wie BANG; er erhitzt nach einer späteren Arbeit<sup>2)</sup> die Kupferlösung, die neben Soda, zitronensaurem Natrium und Rhodankalium noch Ferricyankalium enthält, in einer Porzellanschale und titriert ähnlich wie v. FILLINGER mit der Zuckerlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe.

Die von PARKES<sup>3)</sup> herrührende maßanalytische Methode für die Kupferbestimmung, die allerdings nach FERNECKES und KOCH<sup>4)</sup> namentlich bei kleinen Cu-Mengen erhebliche Fehler besitzen soll, ist von mehreren Autoren zur Zuckerbestimmung herangezogen worden. Sie beruht darauf, dass Cyankalium in ammoniakalischer Kupferlösung ein Doppelsalz von Cyankupfer und Cyanammonium oder Cyankalium bildet, das farblos löslich ist. PINETTE<sup>5)</sup> löst bei der Bestimmung des Zuckers in Südweinen das gewaschene  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit 5 ccm konz. Salpetersäure, macht ammoniakalisch und titriert mit Cyankaliumlösung bis zum Eintritt der Farblosigkeit. Der Umschlag wird verschärft, wenn man 2 Tropfen Ferrocyaniumlösung (1 : 20) zugibt. Ch. MÜLLER<sup>6)</sup> verwendet zum Lösen des  $\text{Cu}_2\text{O}$  Salzsäure und verfährt im übrigen wie PINETTE. STOLLE<sup>7)</sup> bestimmt nicht das ausgeschiedene  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sondern in einem aliquoten Teil des Filtrats das nicht reduzierte Kupfer. Er versetzt die Lösung mit einer Ammoniak-Ammonkarbonat-Lösung und titriert mit  $\frac{1}{4}$ -n. KCy

<sup>1)</sup> Journ. of Biol. Chem. Bd. 3, S. 101; nach Chem. Centrbl. 1907, II, S. 429.

<sup>2)</sup> Ebenda Bd. 9, S. 57; nach Chem. Centrbl. 1911, I, S. 1251.

<sup>3)</sup> Mining Journ. Jahrgang 1851.

<sup>4)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. Bd. 27, S. 1224; nach Chem. Centrbl. 1905, II, S. 1693.

<sup>5)</sup> Chem.-Zeitg. 1897, Bd. 21, S. 395.

<sup>6)</sup> Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. Bd. 29, S. 71 u. Bd. 31, S. 646; nach Chem. Centrbl. 1911, II, S. 1380 u. 1914, I, S. 1853.

<sup>7)</sup> Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1901, Bd. 51, S. 111; nach Jahresber. f. Agrik.-Chem. 1901, S. 571.

bis zur vollständigen Entfärbung. Ganz ähnlich verfahren BERNARD,<sup>1)</sup> CONTI<sup>2)</sup> und BOHLE<sup>3)</sup>.

Anstelle von Cyankalium ist auch Ferrocyankalium zum Titrieren von Kupferlösungen vorgeschlagen worden und zwar von HEGLAND,<sup>4)</sup> MAILLARD<sup>5)</sup> und SELVATICI,<sup>6)</sup> doch scheinen die hierauf gegründeten Verfahren erhebliche Fehlerquellen zu besitzen, auch dürfte das sich ausscheidende Ferrocyan kupfer störend wirken.<sup>7)</sup>

Von LAVALLE<sup>8)</sup> wurde eine Methode angegeben, bei der eine mit überschüssiger Natronlauge versetzte FEHLINGSche Lösung unmittelbar mit der zu untersuchenden Zuckerlösung titriert wird. Die Natronlauge löst den in Cuprisalzlösungen entstehenden Niederschlag bei Gegenwart von Glukose und anderen Zuckerarten wieder. Der Endpunkt ist erreicht, wenn ein Tropfen der einfließenden Zuckerlösung die blaue Farbe zum Verschwinden bringt. In einer 2. Veröffentlichung<sup>9)</sup> sucht LAVALLE das Verfahren dadurch zu verbessern, dass er die Einwirkung der Luft durch Zugabe von Chlorammonium zur alkalischen Kupferlösung und durch Arbeiten in einem die Bürette tragenden und durch U-Rohr abgeschlossenen Erlenmeyer verhindert. PELLET<sup>10)</sup> hält das Verfahren nicht für vorteilhaft, namentlich ist es für gefärbte Zuckerlösungen nicht geeignet. MANASSE<sup>11)</sup> hat dagegen bei Harnuntersuchungen unter Ver-

---

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. Bd. 6, S. 89; nach Chem. Centrbl. 1901, I, S. 916.

<sup>2)</sup> Boll. Chim. Farm. Bd. 46, S. 609; nach Chem. Centrbl. 1907, II, S. 1359.

<sup>3)</sup> Deutsch. Zuckerind. 1909, Bd. 34, S. 204; nach Jahresber. f. Agrik.-Chem. 1909, S. 513.

<sup>4)</sup> Pharm. Weekbl. Bd. 41, S. 133; nach Chem. Centrbl. 1904, I, S. 840.

<sup>5)</sup> Ann. Chim. analyt. appl. Bd. 14, S. 342; nach Chem. Centrbl. 1909, II, S. 1821.

<sup>6)</sup> Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. Bd. 27, S. 1179; nach Chem. Centrbl. 1910, II, S. 688.

<sup>7)</sup> Vergl. auch die Arbeit von FERNECKES und KOCH (Fussnote auf S. 207).

<sup>8)</sup> Chem.-Zeitg. 1906, Bd. 30, S. 17.

<sup>9)</sup> Ebenda S. 1301.

<sup>10)</sup> Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Dist. Bd. 23, S. 535; nach Chem. Centrbl. 1906, I, S. 702.

<sup>11)</sup> Arb. a. d. Path. Inst. Berlin 11, S.; nach Chem. Centrbl. 1906, II, S. 1692.

wendung eines geschlossenen Kolbens und unter Zusatz von Ammoniak gute Ergebnisse erzielt.

Schliesslich sind noch die alkalimetrischen Verfahren von RUOSS<sup>1)</sup> und ROSENTHALER<sup>2)</sup> zu erwähnen. RUOSS löst den Kupferniederschlag in einigen Tropfen Salpetersäure, vertreibt die Stickoxyde durch Kochen, füllt auf 100 auf, titriert 30 ccm kochend mit CO<sub>2</sub>-freier n-NaOH und Phenolphthalein als Indikator auf rot und gibt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu, bis Entfärbung eintritt. Nach Zusatz von Methylorange und 15 ccm 0.4-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, titriert er in der Kälte mit 0.2-n. Soda zurück, bis eine grüngelbe Färbung eintritt. Die nach Abzug der Soda verbrauchten ccm Normalsäure  $\times$  31.58 ergeben die Milligramme Kupfer.

ROSENTHALER hat gefunden, dass die beim Kochen der Zuckerarten mit alkalischen Kupferlösungen entstehenden Säuren sich zur Maßanalyse verwenden lassen. Er bestimmt den Verbrauch an Normalsäure, wenn 1. die Kupfersulfatlösung (175 g CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, 75 g Glyzerin, 125 g Natriumzitrat und 100 g 15 %ige Natronlauge zu 1 l) nach dem Kochen, Filtrieren durch einen Gooch-Tiegel mit Asbest, Auswaschen mit 150 ccm Wasser und Zugabe von n.-Säure im Überschuss mit n.-Alkali (Phenolphthalein als Indikator) titriert wird, und 2. wenn 5 ccm der 1 %igen Zuckerlösung mit 20 ccm Wasser und 30 ccm Kupferlösung 8 Minuten gekocht und sonst in der gleichen Weise behandelt werden. Je 1 ccm Säuredifferenz entspricht 0.0225 g wasserfreier Dextrose oder Lävulose.

Ob eine oder die andere der beschriebenen Methoden eine allgemeinere Einführung in die analytische Praxis gefunden hat, ist aus der uns zur Verfügung stehenden Literatur nicht zu ersehen. Wir halten es nicht für sehr wahrscheinlich, da die Handbücher von KÖNIG und LUNGE an maßanalytischen Verfahren nur das oben erwähnte SOXHLETSche Direktverfahren aufgenommen haben.

Es erschien daher aussichtsreich, die Anwendbarkeit der Titanmethode, die wir als sehr genau erkannt hatten, auf die Zuckeranalyse zu prüfen. Wir versuchten zunächst die ausgeschiedene Kupfermenge auf indirektem Wege durch Titration des in der FEHLINGSchen Lösung nach dem Kochen ver-

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 1898, Bd. 37, S. 426.

<sup>2)</sup> Ebenda 1904, Bd. 43, S. 282.

bleibenden Kupfers zu ermitteln. Obwohl bei reiner FEHLING-scher Lösung gute Werte erhalten wurden, gelang es doch trotz verschiedener Änderung der Bedingungen nicht, bei Anwendung von Melasselösungen wirklich befriedigende und gleichmässige Ergebnisse zu erzielen. Wahrscheinlich sind es die grossen Mengen organischer Substanzen, vielleicht auch Nitrate und andere Salze, die unmittelbar oder infolge ihrer Einwirkung auf die Oxydationsstufe des Kupfers stören. Erst einige Zeit, nachdem wir uns entschlossen hatten, diese Arbeitsweise aufzugeben, stiessen wir auf eine Arbeit von RADLBERGER und SIEGMUND,<sup>1)</sup> die durch Titration der von  $\text{Cu}_2\text{O}$  befreiten Kupferlösung mit Titantrichlorid durchaus brauchbare Werte erhalten haben. Eine Erklärung hierfür kann nur darin gesehen werden, dass RADLBERGER und SIEGMUND mit verhältnismässig reinen Zuckerlösungen gearbeitet haben, bei denen die oben erwähnten Störungen nicht oder nur in unbedeutendem Masse aufgetreten sind.

Aus den angegebenen Gründen sind wir daher dazu übergegangen, das ausgeschiedene Kupferoxydul selbst titrimetrisch zu bestimmen. Wenn auch das Abfiltrieren, Auswaschen, Lösen und Oxydieren ein wenig mehr Arbeit verursacht, so ermöglicht doch die in folgendem beschriebene Arbeitsweise eine so rasche und scharfe Bestimmung, dass wir nicht anstehen, das Verfahren der gewichtsanalytischen Bestimmung in der Genauigkeit als vollkommen ebenbürtig, in der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung aber als erheblich überlegen zu bezeichnen. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen arbeitet man am besten wie folgt: An der Behandlung der Zuckerlösungen mit FEHLING'scher Lösung ist selbstverständlich nichts zu ändern. Ist die vorgeschriebene Kochdauer eingehalten, so filtriert man durch einen auf eine Saugflasche gestellten Porzellan-Gooch-Tiegel mit Asbestfilter, oder besser einen Neubauer-Tiegel mit rissefreier Platinschicht<sup>2)</sup> und wäscht mit heissem Wasser aus. Man braucht den Niederschlag nicht quantitativ in den Gooch-Tiegel zu bringen, da der Rest nachher aufgelöst und die Lösung mit der der Hauptmenge vereinigt wird. Das Asbestfilter stellt

<sup>1)</sup> Östr.-ung. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. 1913, Bd. 42, S. 34; nach Jahresber. f. Agrik.-Chem. 1913, S. 543.

<sup>2)</sup> Die weit billigeren Gold-Platintiegel können hier sehr gut gebraucht werden.

man zweckmässig in der Weise her, dass man auf eine zuerst hineingebrachte dünne Asbestschicht ein Porzellansiebplättchen legt und dieses Plättchen wieder mit nicht zu wenig Asbest bedeckt. Die Filtration und das Auswaschen geht, wenn man eine gute Saugpumpe verwendet, ausserordentlich rasch von statten. Das Nachwaschen mit Alkohol, nach dessen Aufbringen sich das Filtrieren im ALLIENSCHEN Röhrchen gewöhnlich sehr verlangsamt, und ebenso mit Äther, ist hier überflüssig, wodurch das Arbeiten auch etwas verbilligt wird.

Um den Niederschlag zu lösen, bedient man sich der auf S. 192 erwähnten 10 %igen Salzsäure. Man kann die zum Lösen erforderliche Menge (rund 100 ccm) in das entleerte Fällungsgefäss, das anstelle der gewöhnlich benutzten Porzellankasserolle auch ein Becherglas aus Jenaer Glas sein kann, geben und erwärmen; die im Fällungsgefäss verbliebenen Reste der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Ausscheidung werden dann ohne weiteres gelöst. Da man von der Gesamtlösung nur den 4. Teil titrieren kann und sie daher auf ein bestimmtes Volumen bringen muss, bedienen wir uns der in Fig. 3 abgebildeten Vorrichtung. Sie besteht aus der von einem von uns früher beschriebenen zweiteiligen Saugflasche,<sup>1)</sup> in die man vor dem Aufsetzen des oberen Teils ein 200 ccm-Kölbchen hineinsetzt. Das Maßkölbchen ist, damit es gerade steht, auf eine Kristallisationsschale gestellt, die mit der Öffnung nach unten auf den gewölbten Boden der Saugflasche gestülpt ist. Das Ende des kleinen Trichters, der den mit einer Kautschuknutsche aufgesetzten Gooch-Tiegel trägt, muss etwas in den Hals des Maßkölbchens hineinragen.

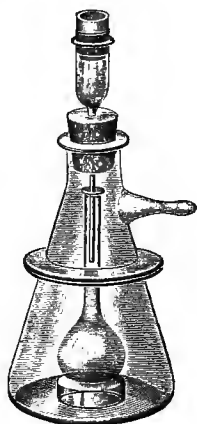


Fig. 3.

Man erreicht hiermit, dass man das Überspülen der Lösung aus der Saugflasche erspart, dass eine Verunreinigung der Lösung beim Absaugen durch etwa von der Saugpumpe zurücksteigendes Wasser verhütet wird und dass man stets ein Urteil über die Menge der abgesaugten Flüssigkeit hat.

<sup>1)</sup> Chem.-Zeitg. 1913, Bd. 37, S. 651; die Saugflasche wird von der Firma WAGNER & MUNZ, München, Karlstrasse 41, hergestellt. Die Verwendung eines Kautschukringes zum Abdichten der Schliffflächen ist hier unnötig.

Nebenbei bemerkt, kann man die angegebene Vorrichtung mit Vorteil überall da verwenden, wo man einen Niederschlag von einer Lösung durch Absaugen trennen und die Lösung mit Einschluss des Waschwassers auf ein bestimmtes Volumen bringen will, oder wo man von irgend einem durch Absaugen zu gewinnenden Filtrat eine bestimmte Menge, sei es in einem Reagensglas oder in einem Messzylinder, auffangen will. Als Beispiel führen wir an, dass sich die zweiteilige Saugflasche bei der Glyzerinbestimmung in Südweinen und anderen zuckerhaltigen Gärungserzeugnissen<sup>1)</sup> und zwar zum Auswaschen des Kalksaccharat-Niederschlags mit Alkohol gut bewährt hat. Man bringt dazu den Niederschlag auf eine mit Filtrierpapierscheibe bedeckte Porzellansiebplatte, die sich in einem geräumigen Trichter befindet. Der Trichterhals ragt in ein in die Saugflasche gestelltes Kölbchen von 300 ccm Inhalt. Man erzielt ein rasches, quantitatives Auswaschen, spart an Waschflüssigkeit und umgeht sowohl das lästige Hinaufkriechen des Alkohols an den Gefässwandungen, wie auch das umständliche quantitative Ausspülen der Saugflasche.

Um in dem hier vorliegenden Fall den Kupferniederschlag zu lösen, füllt man den auf die zweiteilige Saugflasche gesetzten Gooch-Tiegel, zunächst ohne zu saugen, mit der heissen, verdünnten Salzsäure. Die Lösung erfolgt gewöhnlich in ganz kurzer Zeit. Man kann, besonders bei grossen Niederschlagsmengen, den Lösungsvorgang beschleunigen, wenn man mit einem kurzen Glasstab vorsichtig umrührt. Man saugt hierauf langsam an und giesst nochmals unter Aufrühren der auf dem Siebplättchen befindlichen Asbestschicht Salzsäure auf. Legt man das Siebplättchen oben auf die Filterschicht, so setzt sich das Kupferoxyd häufig unter ihm fest und geht dann nur schwer in Lösung. Verwendet man kein Siebplättchen, so lässt sich das Umrühren nicht bewerkstelligen, ohne dass die ganze Asbestschicht aufgerührt wird und grössere Mengen von Asbestfasern in das Filtrat gerissen werden. Die Fasern stören zwar das Titrieren nicht, sind aber beim Pipettieren lästig. Bei Benutzung eines Neubauer-Tiegels sind alle diese Vorsichtsmassregeln wie auch das Umrühren mit dem Glasstäbchen überflüssig.

---

<sup>1)</sup> nach den amtlichen Anweisungen zur chemischen Untersuchung des Weines.



Ist die Lösung des Niederschlags samt dem Waschwasser für Fällungsgefäß und Gooch-Tiegel in das Maßkölbchen gebracht, so ist verschieden zu verfahren, je nachdem, ob man die Bestimmung des Knpfers sofort ausführen will oder ob man sie bis zum nächsten Tage verschieben kann.

Im 1. Fall kühlt man ab, füllt zur Marke auf, pipettiert 50 ccm in ein Erlenmeyerkölbchen von etwa 250 ccm Inhalt, setzt 2—3 ccm einer 3 %igen Wasserstoffsuperoxydlösung, sowie 20 ccm der 10 %igen Salzsäure zu, kocht 5 Minuten und titriert wie bei der Kupferbestimmung in Vitriolen mit  $\text{TiCl}_3$ . Im 2. Fall ist ein Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  unnötig. Die Oxydation des Kupferoxydulsalzes zu Cuprisalzen erfolgt während des 14—15-stündigen Stehens von selbst und quantitativ.<sup>1)</sup> Wir haben uns davon durch eine grössere Reihe von Parallelbestimmungen überzeugt. In keinem Falle wurden nennenswerte Unterschiede gefunden, sei es dass die Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  behandelt und sofort titriert, sei es dass sie nach dem Stehen über Nacht ohne oder mit Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gekocht wurde. Will man über Nacht stehen lassen, so muss man allerdings die Vorsicht gebrauchen, das Kölbchen nicht bis zum Halse aufzufüllen, da sonst der Sauerstoff der Luft nicht genügend einwirken könnte. Die Zeit des Stehenlassens lässt sich nicht wesentlich abkürzen. Die Zugabe von Eisenchlorid oder von Platinspiralen, von denen wir vermuteten, dass sie die Sauerstoffübertragung beschleunigen würden, erwies sich als wirkungslos.

Als Beleganalysen mögen angeführt werden:

	Durch Titration gefundene Knpfermenge	
	bei Oxydation mit $\text{H}_2\text{O}_2$	bei Selbstoxydation
Rohrzuckerlösung . .	370.7 mg	370.7 mg
Rohmelasse . . . .	244.1 "	244.1 "
" . . . .	242.2 "	242.2 "
" . . . .	240.9 "	240.9 "
" . . . .	240.9 "	240.9 "
" . . . .	249.9 "	249.9 "
Häckselmelasse . . .	170.1 "	168.8 "
" . . . .	193.9 "	193.9 "
" . . . .	180.0 "	180.0 "
Torfmelasse . . . .	180.0 "	180.0 "
" . . . .	192.1 "	192.1 "
" . . . .	170.1 "	170.1 "

<sup>1)</sup> Die zuerst ganz blass gefärbte, blaugrüne Lösung wird nach einiger Zeit deutlich erkennbar dunkler.

Mit einer einzigen Ausnahme, die wohl mehr als ein Zufall anzusehen ist, stimmen demnach die gefundenen Werte vollkommen überein.

Zu der Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist noch folgendes zu bemerken: Wir fanden bei den ersten vergleichenden Bestimmungen, dass bei der Titration mit Titantrichlorid fast regelmässig etwas höhere Werte gefunden wurden als bei der Gewichtsanalyse. Bei der Prüfung des von uns damals verwendeten Perhydrols (MERCK) stellte es sich heraus, dass es geringe Mengen von Salpetersäure enthielt, die bei dem Kochen der Kupferlösung mit Salzsäure nicht vollständig zerstört wurde. Es war ohne Einfluss auf das Ergebnis, wenn anstelle der gewöhnlich verwendeten 2—3 ccm von 3%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  4, 6 oder 8 ccm zugegeben wurden. Ebenso unwirksam war die Zugabe von 5 mg Natriumnitrat neben  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bei der Titration von 10 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -n. Kupfersulfatlösung wurden an Titantrichlorid verbraucht:

	Bei 5 Minuten langer Kochdauer ccm	Bei 10 Min. langer Kochdauer ccm	Mehrverbrauch infolge des Zusatzes ccm
Ohne Zusatz . . . . .	13.75	13.75	—
Mit Zusatz von 2.00 ccm $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	13.85	13.85	0.10
" " " 4.00 " " . . . . .	13.85	13.85	0.10
" " " 6.00 " " . . . . .	14.50 <sup>1)</sup>	13.85	0.10
" " " 8.00 " " . . . . .	19.50 <sup>1)</sup>	13.85	0.10
" " " 5.00 " " } und 5 mg $\text{NaNO}_3$ . . . . .	—	13.85	0.10

Es ergibt sich hieraus, dass es notwendig ist, das verwendete Wasserstoffsuperoxyd auf sein Verhalten zu prüfen und wenn erforderlich, den nach dem Vorstehenden als konstant anzusehenden Mehrverbrauch in Rechnung zu stellen. Ein später bezogenes Perhydrol von MERCK und ein KAHLBAUMSches Präparat erwiesen sich übrigens als nitratfrei.<sup>2)</sup> Sie beeinflussten

<sup>1)</sup> Die Lösung enthielt bei der Titration noch  $\text{H}_2\text{O}_2$  (deutliche Gelbfärbung).

<sup>2)</sup> Im Eindampfrückstand von 100 ccm der auf einen Gehalt von 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  verdünnten Reagentien mit Natronlauge wurde eine ganz schwache Nitratreaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure erhalten.

auch den Verbrauch an  $\text{TiCl}_3$  selbst bei starken Zusätzen in keiner Weise.

Die vergleichenden Bestimmungen wurden an Rohrzuckerlösung, Lösungen von Rohmelasse und wässrigen Auszügen verschiedener Melassefuttermittel des Handels ausgeführt. Die dabei gefundenen Werte sind nachstehend verzeichnet:

	Die als CuO gewogene Menge ent- sprach Cu mg	Durch Titra- tion wurde gefunden Cu mg	Mehr + oder weniger (—) gegen Ge- wichtsanalyse mg
Rohrzuckerlösung . . . . .	245.2	245.0	— 0.2
Lösung von Rohmelasse . . . .	241.1	242.1	+ 0.1
"      "      "      "      "	241.6	242.1	+ 0.5
"      "      "      "      "	241.8	242.1	+ 0.3
"      "      "      "      "	238.0	237.5	— 0.5
Auszug von Häckselmelasse . .	181.3	179.5	— 1.8
"      "      "      "      "	158.9	159.8	+ 0.9
"      "      "      "      "	174.9	176.6	+ 1.7
"      "      "      "      "	191.2	188.9	— 2.3
"      "      "      "      "	165.7	165.1	— 0.6
Auszug von Torfmelasse . . . .	196.8	196.6	— 0.2

Da 1 mg Cu mehr oder weniger einer Menge von rund 0.5 mg Invert- oder Rohrzucker und hier ungefähr  $\frac{1}{2}\%$  der insgesamt vorhandenen Zuckermenge entspricht, sind die Unterschiede für technische Analysen u. E. als bedeutungslos anzusehen.

Um die Grösse der Abweichungen bei Parallelbestimmungen kennen zu lernen, wurden 10 g reiner Saccharose (MERCK) zu 1 Liter gelöst, hiervon 200 ccm invertiert, zu 500 ccm aufgefüllt und je 25 ccm = 0.100 g Saccharose mit FEHLINGScher Lösung gekocht. Fünfmal wurde das Kupfer nach ALLIHN als CuO bestimmt und fünfmal in Salzsäure gelöst, die Lösung auf 200 ccm aufgefüllt und 50 ccm davon doppelt mit Titantrichlorid titriert.

Es wurden gefunden:

(Siehe die Tabelle auf S. 216.)

Die Übereinstimmung mit der Gewichtsanalyse und die Gleichmässigkeit der gefundenen Werte lassen daher nichts zu wünschen übrig; der wahrscheinliche Fehler ist bei der Titrier-methode erheblich kleiner als bei der Gewichtsanalyse.

	CuO mg	Entsprechend		Verbrauch an $\text{TiCl}_3$ - Lösung ccm	1 ccm $\text{TiCl}_3$ ent- spricht Cu mg	Der 4fache Verbrauch an $\text{TiCl}_3$ entspricht	
		Cu mg	Saccha- rose mg			Cu mg	Saccha- rose mg
1	249.5	199.2	100.5	11.00 11.00	4.5404	199.8 } 199.8 199.8 }	100.9
2	248.5	198.4	100.0	10.95 10.975	4.5404	198.9 } 199.1 199.3 }	100.5
3	248.0	198.0	99.8	11.00 10.975	4.5404	199.8 } 199.55 199.3 }	100.7
4	250.5	200.0	101.0	11.00 10.975	4.5404	199.8 } 199.55 199.3 }	100.7
5	249.5	199.2	100.5	11.00 10.975	4.5404	199.8 } 199.55 199.3 }	100.7
Im Mittel:		198.96 $\pm 0.257$	100.36 $\pm 0.155$	--	—	199.51 $\pm 0.069$	100.7 $\pm 0.034$

Als ein Vorzug der Methode ist ferner anzusehen, dass man in der Lage ist, die Titration mehrfach auszuführen, wenn man der ersten Bestimmung kein rechtes Zutrauen schenkt oder dabei einen Fehler begangen hat.

Andererseits ist zugegeben, dass Abweichungen von 0.1 oder gar 0.2 ccm den Befund ziemlich stark beeinflussen, denn 0.1 ccm mehr oder weniger entspricht z. B. bei einer Einwage von 25 g eines Melassefutters von dem bei der üblichen Verdünnung zur eigentlichen titrimetrischen Bestimmung nur 0.0625 g kommen, bereits einer Kupfermenge von 0.45 mg oder einer Rohrzuckermenge von 0.25 mg, was wieder auf die angewandte Menge 0.4 % Zucker ausmachen würde. Da aber sowohl der Titer der Titantrichloridlösung sehr genau festgestellt werden kann, als auch der Umschlag ungewöhnlich scharf zu erkennen ist, glauben wir annehmen zu können, dass so grosse Abweichungen bei sorgfältiger Arbeit nur selten vorkommen werden.

#### 4. Bestimmung von Eisenoxyd neben Eisenoxydul; Untersuchung von Eisenvitriolen des Handels.

Die Bestimmung von Eisen, das vollständig als Oxydsalz vorhanden ist, erfolgt mit Titantrichlorid ebenso glatt und sicher wie die des Kupfers. Auch wenn es, wie bei der Analyse

von Böden und Düngemitteln, durch Fällung mit  $\text{NH}_3$  oder mit Natriumacetat und Soda im Gemisch mit Tonerde und Phosphorsäure<sup>1)</sup> vorliegt, ist das Eisen in der salzsauren Lösung sehr leicht zu bestimmen. Es ist dabei natürlich einfacher, die Titration in einer für sich vorgenommenen Parallelfällung nach dem Lösen in Salzsäure vorzunehmen, als den geglühten Niederschlag aufzulösen und erst dann zu titrieren. Einige Schwierigkeiten verursacht dagegen die Bestimmung des Eisenoxys, wenn daneben Eisenoxydul vorhanden ist. Dieser Fall tritt öfters bei der Prüfung von Eisenvitriolen des Handels ein. Nicht sachgemäss aufbewahrte oder feucht gewordene Eisenvitriole oxydieren sich bekanntlich ziemlich rasch. Der Gehalt an Eisenoxydulsalz, als dem wertbestimmenden Bestandteil wird verringert; auch scheiden die oxydierten Vitriole beim Auflösen gewöhnlich basische Eisenoxydsalze aus.

Beim Lösen von Eisenvitriol in Wasser oder verdünnter Säure hat man mit einer nicht unerheblichen Oxydation zu rechnen. Man kann zwar, wie sich bei der Untersuchung von chemisch reinem Ferrosulfat ergab, diese Oxydation ausschliessen, wenn man das Salz in einen mit  $\text{CO}_2$  gefüllten Erlenmeyer bringt und mit Wasser löst, durch das vorher einige Zeit ein  $\text{CO}_2$ -Strom geleitet wurde. Der Verbrauch an  $\text{TiCl}_3$ -Lösung betrug hierbei bei einer Einwage von 2 g nur 0.15 ccm. Dasselbe Ziel erreicht man aber viel einfacher, wenn man der eingewogenen Salzmenge einige Gramm Ammoniumsulfat zugibt und zwar auf 10 g Eisenvitriol ungefähr 5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Beim Titrieren der so hergestellten Lösung wurden auf 1 g Ferrosulfat 0.1 ccm  $\text{TiCl}_3$  verbraucht; eine Menge, die praktisch vollkommen vernachlässigt werden kann, um so mehr als in Mischungen von Ferrosulfat und Ferrisulfat, die unter Zugabe von Ammoniumsulfat gelöst waren, fast genau die in Form von Oxyd zugesetzten Fe-Mengen wiedergefunden wurden. Wir benutzten ein MERCK'sches Ferrisulfat, das frei von Ferrosalz war und 21.01 % Fe enthielt:

---

<sup>1)</sup> Tonerde und Phosphorsäure wie auch Manganoxyd beeinflussen das Titrationsergebnis nicht.

Mischung von 0.4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.25 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und	Durch Titration gefunden Fe mg	Berechnet Fe mg	Durch Ti- tration mehr (+) oder we- niger (-) Fe mg
0.020 g Ferrisulfat . . . . .	4.198	4.202	— 0.004
0.100 " " . . . . .	21.200	21.210	— 0.190
0.200 " " . . . . .	41.980	42.020	— 0.040
0.500 " " . . . . .	104.950	105.050	— 0.100

Mit der Bestimmung des als Ferrosalz vorhandenen Eisens kann die des Gesamteisens in sehr einfacher Weise verbunden werden. Man hat zu diesem Zweck nur einen aliquoten Teil der Lösung nach Zugabe von Salzsäure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu oxydieren und wie bei der Kupferbestimmung zu titrieren. Einige Bestimmungen, die mit reinstem Eisenvitriol (MERCK), für das sich ein Gehalt von 20.086 % Fe berechnet, ohne und mit Zusatz von Ammoniumsulfat und unter Zugabe von bestimmten Mengen Ferrisalz ausgeführt wurden, ergaben:

Angewandte Menge	Berechnete Fe-Menge mg	Verbrauch an $\text{TiCl}_3$ -Lösung ccm	Titer der $\text{TiCl}_3$ - Lösung für Fe mg	Gefunden an Fe mg	Durch Titration mehr (+) oder weniger (-) als berechnet an Fe mg
0.400 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	80.34	19.65	4.076	80.09	— 0.25
0.400 " " " . . . . .	80.34	19.10	4.198	80.18	— 0.16
0.400 " " " + 0.25 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	80.34	19.10	4.198	80.18	— 0.16
0.800 " " " + 0.50 " " . . . . .	160.68	38.30	4.198	160.78	+ 0.10
0.400 " " " + 0.50 " Ferrisulfat . . . . .	185.39	45.00	4.076	183.49	— 1.90
0.400 " " " + 0.50 " " . . . . .	185.39	43.85	4.198	184.08	— 1.31
0.400 " " " + 0.02 " " . . . . .	84.54	20.05	4.198	84.17	— 0.37
+ 0.25 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	84.54	20.05	4.198	84.17	— 0.37
0.400 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0.100 g Ferri- sulfat + 0.25 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	101.35	24.00	4.198	100.75	— 0.60
0.400 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0.200 g Ferri- sulfat + 0.25 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	122.36	29.10	4.198	122.16	— 0.20
0.400 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0.500 g Ferri- sulfat + 0.25 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	185.39	43.90	4.198	184.29	— 1.10

Die Abweichungen sind demnach ganz unbedeutend. Nur bei den eisenreicheren Lösungen wurde 1—2 mg zu wenig ge-

funden. Dies erklärt sich dadurch, dass der Umschlag, wie bei der Untersuchung von Kupferlösungen (s. S. 198), an Schärfe verliert, wenn man mehr als 25 ccm  $\text{TiCl}_3$  verbraucht und die Flüssigkeitsmenge im Titrierkölbchen dadurch zu gross wird. Bei Anwendung von 0.25 g Eisenvitriol, die ungefähr 50 mg Fe entsprechen, und bei denen zwischen 10 und 15 ccm Titrierlösung verbraucht werden, erhält man auch hier die besten Resultate. Mehr als 100 mg Fe anzuwenden, empfiehlt sich nicht.

Verunreinigungen des Eisenvitriols, die bei der Bestimmung des Eisenoxydgehalts und des Gesamteisens stören können, sind uns bisher nicht entgegengetreten. Mangan- und Zinksulfat<sup>1)</sup> reagieren auch dann nicht mit Titantrichlorid, wenn sie vorher mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  behandelt werden.

### 5. Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd.

Die Prüfung von Wasserstoffsuperoxydlösungen auf ihre Gehaltsstärke ist im Laboratorium ziemlich oft auszuführen. Auch für landwirtschaftliche Versuchsstationen hat sie an Bedeutung gewonnen, seitdem bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen nach der Eisenzitratmethode von POPP zur Beseitigung des im zitronensauren Auszug enthaltenen Schwefelwasserstoffs 3 %iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  benutzt wird.

Das Wasserstoffsuperoxyd wird aber auch sonst vielfach zum Haltbarmachen von leicht verderblichen Flüssigkeiten gebraucht. So ist vor kurzem die Behandlung von Mager- und Vollmilch, die auf grössere Strecken versandt werden soll, mit 3 %igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingeführt, um die Milch, ohne dass sie sauer wird, den Verbrauchern in den Städten zuführen zu können.

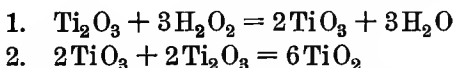
Der Analytiker wird daher jetzt öfter als früher vor die Frage gestellt sein,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen prüfen zu müssen.

Man kann zwar  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Permanganat sehr einfach und genau bestimmen, doch schien es uns von Wert, die für diesen Zweck auch von TREADWELL<sup>2)</sup> empfohlene Titantrichloridmethode heranzuziehen und einige vergleichende Untersuchungen auszuführen.

<sup>1)</sup> Vor einiger Zeit wurde der Versuchsanstalt ein Eisenvitriol mit 6.83 %  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  zugesandt.

<sup>2)</sup> Analyt. Chemie 5. Aufl. (1911), Bd. 2, S. 574.

Für die Bestimmung mit  $\text{KMnO}_4$  verfahren wir nach den Angaben von TREADWELL.<sup>1)</sup> Von der 3%igen Lösung, die aus den käuflichen konzentrierten Präparaten hergestellt war, wurden 10 ccm auf 100 ccm verdünnt und davon 10 ccm mit Wasser auf etwa 250 ccm verdünnt, 25 ccm Schwefelsäure (1:4) zugegeben und mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  (gegen Oxalsäure eingestellt) bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Der Endpunkt ist sehr leicht zu erkennen. Beim Titrieren mit Titantrichlorid versuchten wir ebenso zu verfahren, doch stellte sich heraus, dass man, um einen brauchbaren Umschlag zu bekommen, nicht verdünnen darf. Man gibt daher zweckmässig zu 10 ccm der 0.3%igen Lösung entweder 5 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 oder, um nicht den lästigen  $\text{HCl}$ -Dämpfen ausgesetzt zu sein, besser 5 ccm Schwefelsäure (1:4) zu und titriert bis Entfärbung eintritt. Nach TREADWELL verläuft die Reaktion in 2 Phasen:



Auf 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  werden daher 1 Mol.  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  oder 2 Mol.  $\text{TiCl}_3$  verbraucht. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung färbt sich beim Zugeben von  $\text{TiCl}_3$  zuerst gelb, dann tieforange, blasst dann ab und entfärbt sich schliesslich vollständig.

Bei den vergleichenden Bestimmungen wurde gefunden:

(Siehe die Tabelle auf S. 221.)

Wir fanden daher mit Titantrichlorid eine Kleinigkeit mehr als mit Permanganat, doch sind die Unterschiede so unbedeutend, dass wir uns für berechtigt halten, die beiden Methoden als gleichwertig zu bezeichnen. Das Verfahren dürfte für wässrige Lösungen auch einfacher sein, als das von J. v. BERTALAN<sup>2)</sup> angegebene, bei dem Zinnchlorür benutzt wird. Es ist von uns beabsichtigt demnächst zu prüfen, ob man  $\text{H}_2\text{O}_2$  auch in Gegenwart von organischen Substanzen mit  $\text{TiCl}_3$  titrieren kann. Wir bemerken noch, dass der Titer der Titantrichloridlösung gegen Kupfersulfat gestellt und von Cu auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  umgerechnet wurde. Der Cu-Titer ist, um den  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Titer zu erhalten, gemäss dem

<sup>1)</sup> Analyt. Chemie 5. Aufl. (1911), Bd. 2, S. 517.

<sup>2)</sup> Chem.-Zeitg. 1916, Bd. 40, S. 373.



	Nach der Permanganatmethode						Nach der Titantrichloridmethode <sup>2)</sup>				
	angewandte Menge <sup>1)</sup>	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. $\text{KMnO}_4$	ccm	1 ccm $\text{KMnO}_4$ entspricht $\text{H}_2\text{O}_2$	gefunden		Verbrauch an $\text{TiCl}_3$	ccm	1 ccm $\text{TiCl}_3$ entspricht $\text{H}_2\text{O}_2$	gefunden	
					$\text{H}_2\text{O}_2$	in der an- gewandten Lösung				$\text{H}_2\text{O}_2$	in der an- gewandten Lösung
3 %ige $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung aus Merckschem „Perhydrol“ hergestellt . . . . .	1.0	15.30	1.7516	26.799	2.68	10.65	1.2784	13.615	2.72		
desgleichen . . . . .	1.0	15.30	1.7516	26.799	2.68	10.65 <sup>3)</sup>	1.2784	13.615	2.72		
„ . . . . .	0.5	7.80	1.7516	13.662	2.73	11.50 <sup>3)</sup>	1.2145	13.966	2.79		
3 %ige $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung aus Kahlbaumschem „Wasserstoffsuperoxyd, 10fach,“ hergst.	1.0	15.40	1.7516	26.975	2.70	10.70	1.2784	13.679	2.74		
desgleichen . . . . .	1.0	15.45	1.7516	27.062	2.71	10.70 <sup>3)</sup>	1.2784	13.679	2.74		
„ . . . . .	0.5	8.95	1.7516	15.677	3.14	13.20 <sup>3)</sup>	1.2145	16.031	3.21		

<sup>1)</sup> 10 ccm werden auf 100 bzw. 200 ccm verdünnt und davon 10 ccm titriert.

<sup>2)</sup> Die angewandte Menge betrug hier regelmässig 0.5 ccm.

<sup>3)</sup> Unter Zusatz von 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) titriert.

Verhältnis 63.57:17 durch 3.7394 zu dividieren oder mit 0.2675 zu multiplizieren.

Die in Abschnitt 2 erwähnte störende Wirkung von Nitraten tritt bei der hier benutzten Arbeitsweise nicht ein.

## 6. Zusammenfassung und kurze Beschreibung der Arbeitsweise.

Für die früher (Landw. Vers.-Stat. Bd. 84, S. 143) zur Untersuchung von Kupfervitriolen vorgeschlagene Titantrichloridmethode wurden einige Änderungen und Vereinfachungen empfohlen. Ihre Anwendbarkeit bei der Bestimmung des durch Zucker ausgeschiedenen Kupferoxyduls, des Eisens in Eisenvitriolen und des Wasserstoffsuperoxyds wurde nachgewiesen. Die erforderliche Apparatur, die sich ziemlich einfach gestalten lässt, wurde durch eine Skizze verdeutlicht.

Die Arbeitsweise ist nach den bisher gemachten Erfahrungen zweckmässig wie folgt zu gestalten:

I. Erforderliche Lösungen: 1. Titantrichloridlösung: Verdünnen von je 75 ccm der 15 %igen käuflichen Lösung vom spez. Gewicht 1.27 zu 1 l. 2. Rhodankaliumlösung: Lösen von 100 g zu 1 l. 3.  $\frac{1}{10}$ -n. Eisenchloridlösung: 27.0 g  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zu 1 l. 4.  $\frac{1}{100}$ -n. Kupfervitriollösung: 2.4973 g reinstes kristallisiertes  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zu 1 l.

II. Stellen des Titors: Zu 50 ccm der  $\frac{1}{100}$ -n. Kupfervitriollösung in 250 ccm-Erlenmeyer 20 ccm 10 %ige Salzsäure und einige Bimssteinstückchen zugeben, 5 Minuten kochen, nach Aufsetzen von doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen  $\text{CO}_2$  einleiten, durch fließenden Wasserstrahl unter Umschwenken abkühlen, 5 ccm Rhodankaliumlösung und 0.10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Eisenchloridlösung zugeben und unter Einleiten von  $\text{CO}_2$  (s. Fig. 2 auf S. 193) mit  $\text{TiCl}_3$ -Lösung unter Verwendung der auf Seite 199 beschriebenen 25 ccm-Bürette titrieren, bis Umschlag in milchweiss erfolgt. 31.783 dividiert durch Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter, nach Abzug der von 0.10 ccm  $\text{FeCl}_3$ -Lösung verbrauchten Menge = Titer in Milligramm Cu.

III. Kupferbestimmung in Vitriolen des Handels: 10 g in 200 ccm heissem Wasser im Becherglas lösen, 10 ccm einer 10 %igen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und 2—3 ccm 3 %iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugeben, ammoniakalisch machen, 5 Minuten kochen, in einen 1000 ccm-Kolben abfiltrieren, Niederschlag in etwas heisser Salz-

säure lösen, nochmals mit  $\text{NH}_3$  fällen und Filtrat samt Waschwasser mit der zuerst erhaltenen Lösung vereinigen. Der Niederschlag kann zur Eisenbestimmung verwendet und nach dem Lösen in  $\text{HCl}$  mit  $\text{TiCl}_3$  titriert werden. Von der aufgefüllten Kupferlösung  $25 \text{ ccm} = 0.25 \text{ g}$  Substanz wie unter II behandeln. Verbrauchte Kubikzentimeter, abzüglich des Verbrauchs für  $\text{FeCl}_3$  mal Cu-Titer mal 400 = Cu-Gehalt in Prozenten.

Etwa auftretendes Schlieren der Pipette ist zu beachten und durch Ausspülen mit Alkohol zu beseitigen.

IV. Titrieren des bei Zuckerbestimmungen durch FEHLINGSche Lösung ausgeschiedenen Kupfers:

Nach der für die betreffende Zuckerart vorgeschriebenen Kochdauer abfiltrieren des  $\text{Cu}_2\text{O}$  durch Porzellan-Gooch- oder besser Gold-Neubauer-Tiegel und Auswaschen mit heissem Wasser. Im Fällungsgefäß, das nicht quantitativ ausgewaschen zu werden braucht, erhitzen von  $100 \text{ ccm}$   $10\%$ igem  $\text{HCl}$ , siedend heiss in den auf die Kautschuknutsche einer zweiteiligen Saugflasche<sup>1)</sup> gesetzten Tiegel bringen, wobei das Trichterrohr der Nutsche in ein in die Saugflasche gestelltes  $200 \text{ ccm}$ -Kölbchen ragt (s. Fig. 3, S. 211), bei Asbesttiegel umrühren mit kurzem Glasstab, nach dem Lösen des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Niederschlags absaugen, mit dem Rest der erwärmten Salzsäure nachspülen und auswaschen. Kölbchen mit Lösung (halbgefüllt) über Nacht (rund 15 Stunden) stehen lassen, dann auffüllen und  $50 \text{ ccm}$  der Lösung wie unter II titrieren. Ist rasche Bestimmung nötig, so sind den  $50$  Kubikzentimetern der Lösung vor dem Kochen mit  $\text{HCl}$   $2\text{--}3 \text{ ccm}$   $3\%$ iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  zuzugeben. Das verwendete  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist auf Nitrate zu prüfen.

V. Untersuchung von Eisenvitriolen des Handels:

- a) Bestimmung von Eisenoxyd neben Eisenoxydul:  $10 \text{ g}$  Eisenvitriol mit  $5 \text{ g}$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Literkolben mit Wasser unter Zusatz von  $50 \text{ ccm}$   $10\%$ iger  $\text{HCl}$  lösen.  $100 \text{ ccm} = 1 \text{ g}$  Substanz in  $250 \text{ ccm}$ -Erlenmeyer mit  $20 \text{ ccm}$   $10\%$ iger  $\text{HCl}$  versetzen,  $5$  Minuten kochen, unter  $\text{CO}_2$ -Einleiten abkühlen, etwa  $1 \text{ ccm}$  Rhodankaliumlösung zugeben und wie unter II titrieren.  $\text{Cu-Titer} \times 0.8785 = \text{Fe-Titer}$ .

<sup>1)</sup> Die zweiteilige Saugflasche ist auch bei Glycerinbestimmungen in Südweinen verwendbar.

- b) Bestimmung des Gesamteisens: 50 ccm der Lösung = 0.5 g Substanz mit 20 ccm 10 %iger HCl und 5 ccm 3 %igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzen, 5 Minuten kochen und wie unter a) angegeben titrieren.

VI. Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd: 10 ccm von der 3 %igen Lösung oder der auf einen Gehalt von etwa 3 % verdünnten konzentrierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Präparate mit Wasser auf 100 ccm verdünnen, 10 ccm dieser verdünnten Lösung mit 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) versetzen und mit  $\text{TiCl}_3$  bis zur Entfärbung titrieren.  $\text{Cu-Titer} \times 0.2675 = \text{H}_2\text{O}_2\text{-Titer}$ .

Augustenberg i. Baden, März 1917.

---



**Deutsche Landwirtschaftliche Presse.**

**XLIV. Jahrg. 1917.** Jeden Mittwoch und Sonnabend erscheint eine Nummer mit eigener Handelsbeilage. Monatlich eine Farbendrucktafel. Preis vierteljährlich 5 M.

**Ministerialblatt der Königlich Preussischen Verwaltung für Landwirtschaft, Domänen und Forsten.**

Herausgegeben im Ministerium für Landwirtschaft, Domänen und Forsten. **XIII. Jahrg. 1917.** Preis des Jahrgangs von 12 Heften 5 M.

**Zeitschrift des deutschen Landwirtschaftsrats.**

Herausgegeben von Prof. Dr. Dade, Generalsekretär des deutschen Landwirtschaftsrats. **XV. Jahrgang. 1917.** Preis des Jahrgangs von 12 Heften 6 M.

**Landwirtschaftliche Jahrbücher.**

Zeitschrift für wissenschaftliche Landwirtschaft. Herausgegeben von Wirkl. Geh. Rat Dr. Hugo Thiel-Steglitz und Geh. Ober-Reg.-Rat Dr. Oldenburg-Berlin. **LI./LII. Band. 1917.** Preis des Bandes von 5 Heften 12 M.

**Journal für Landwirtschaft.**

Herausgegeben von Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Tollens in Göttingen. **LXV. Jahrgang. 1917.** Preis des Jahrgangs von 4 Heften 12 M.

**Zeitschrift für Pflanzenzüchtung.**

Herausgegeben von C. Frawirth, Wien. **V. Band. 4 Hefte.** Der Preis der einzelnen Hefte ist je nach Umfang verschieden und im Abonnement billiger als bei Einzelbezug.

**Zeitschrift für angewandte Entomologie.**

Herausgegeben von Prof. Dr. K. Escherich. **IV. Band.** Erscheint in zwanglosen Heften, etwa 25 Bogen bilden einen Band. Preis des Bandes 20 M.

**Zeitschrift für Landeskultur-Gesetzgebung.**

Herausgegeben von dem Kgl. Pr. Ober-Landeskulturgericht. **XL. Band. 4 Hefte.** Preis 6 M.

**Zeitschrift für Spiritusindustrie.**

Herausgegeben von Geheimrat Prof. Dr. M. Delbrück in Berlin. **XL. Jahrg. 1917.** Wöchentlich 1 Nummer. Preis 30 M.

**Wochenschrift für Brauerei.**

Herausgegeben von M. Delbrück, redigiert von W. Windisch. **XXXIV. Jahrg. 1917.** Preis 30 M.

**Tageszeitung für Brauerei.**

Eigentum des Vereins Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin. **XV. Jahrgang. 1917.** Preis vierteljährlich 5 M. Zusammen mit der Wochenschrift für Brauerei, Preis jährlich 40 M.

**Die deutsche Essigindustrie.**

Herausgegeben vom Institut für Gärungsgewerbe in Berlin, Abteilung für Essigfabrikation. **XXI. Jahrg. 1917.** Wöchentlich 1 Nummer. Preis des Jahrgangs 20 M.

**Die Gartenwelt.**

Illustr. Wochenschrift für den gesamten Gartenbau. Herausgegeben von Max Heschdörffer in Berlin. **XXI. Jahrg. 1917.** Wöchentlich 1 Nummer. Preis vierteljährlich 3 M.

**Forstwissenschaftliches Centralblatt.**

Herausgegeben von den Professoren Dr. Endres, Dr. Schüpfer u. Dr. Fabricius in München. **XXXIX. Jahrgang. 1917.** Monatlich 1 Heft. Preis 14 M.

**Tharandter Forstliches Jahrbuch.**

Herausgegeben von Professor Dr. Martin und Professor Dr. Vater, Geh. Forsträte in Tharandt. **68. Band. 1917.** Preis 10 M.

**Wild und Hund.**

Illustrierte Jagdzeitung. **XXIII. Jahrg. 1917.** Wöchentlich 1 Nummer. Preis vierteljährlich 3 M.

## Bestimmung des elementaren weißen Phosphors in Mäuselatwerg

Von F. Mach und P. Lederle. \*)

Zur Bekämpfung der Feldmäuse und anderer Nagetiere wird den letzten Jahren die Phosphor- oder Mäuselatwerge in größerem Umfange verwendet. Es wird daher vielfach vorkommen, daß der weiße bestimmende Bestandteil, das ist der Gehalt an weißem Phosphor, ermittelt werden muß, um etwa vorgekommene Veränderungen bei länger aufbewahrter Latwerge oder aus unläuterer Gründe vorgenommene Streckungen feststellen zu können. Da wir in der Literatur ein hier bezügliches Verfahren nicht auffinden konnten, haben wir in dieser Richtung eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt.

Eine Verbrennung der organischen Substanz nach CARIUS<sup>1)</sup> in konz. Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr kann wegen des Gehaltes der organischen Bestandteile der Latwerge (Mehl, Kleie usw.) : Phosphorverbindungen nicht in Frage kommen. Wir versuchten daher zunächst nach FRESSENIUS und NEUBAUER den Phosphor durch Erhitzen der Substanz im CO<sub>2</sub>-Strom und Auffangen der übergehenden Dämpfe in Silbernitratlösung zu bestimmen. Die Methode versagte indes, weil in der Untersuchungsprobe nach dem Erhitzen stets noch freier Phosphor nachzuweisen war. Ebenso wenig gelang es, den Phosphor nach MITSCHERLICH durch Destillation im Wasserdampfstrom quantitativ überzutreiben. Befriedigendere Werte erhielten wir dagegen, als wir die Latwerge mit Trichloräthylen auszogen und einen aliquoten Teil des Extraktes mit Bromwasser oxydierten. Beim Verjagen des Lösungsmittels nach der Behandlung mit Brom entwickelten sich indes sehr stechend riechende, zu Tränen reizende Dämpfe, die das Arbeiten nach diesem Verfahren sehr unerquicklich machten. Wir haben es daher vorgezogen, zum Ausziehen Schwefelkohlenstoff<sup>2)</sup> zu verwenden, obwohl es sich auch mit diesem Mittel nicht besonders angenehm arbeitet. Es hat sich herausgestellt, daß der Schwefelkohlenstoff den weißen Phosphor aus der Latwerge, wenn sie mit gebranntem Gips zu einer trockenen Masse verrieben wird, leicht und quantitativ herauslöst, daß das Verreiben mit Gips zu keinen nennenswerten Verlusten an Phosphor führt und daß die Oxydation des gelösten Phosphors mit Bromwasser glatt verläuft. Wir empfehlen daher folgende Arbeitsweise:

Man verreibt 10 g der gut gemischten Probe mit etwa 5 g<sup>3)</sup> gebrannten gut abbindenden Gips. Das entstehende trockene Pulver bringt man quantitativ in einen etwa 200 ccm fassenden Schüttelzylinder mit eingeschlif-

\*) Mitteil. aus der Großherzogl. Landw. Versuchsanstalt Augustenberg i.

<sup>1)</sup> Treadwell, Quantitative Analyse 1911, 5. Aufl., S. 268 und 368.

<sup>2)</sup> Roter Phosphor wird von CS<sub>2</sub> nicht gelöst.

<sup>3)</sup> Die erforderliche Menge, bei der es auf einige g mehr oder weniger nicht ankommt, hängt von der Güte des Gipses und dem Feuchtigkeitsgehalt der Latwerge ab.

**Deutsche Landwirtschaftliche Presse.**

XLIV. Jahrg. 1917. Jeden Mittwoch und Sonnabend erscheint eine Nummer mit eigener Handelsbeilage. Monatlich eine Farbendrucktafel. Preis vierteljährlich 5 M.

---

**Ministerialblatt der Königlich Preussischen Verwaltung für  
Landwirtschaft, Domänen und Forsten.**

Herausgegeben im Ministerium für Landwirtschaft, Domänen und Forsten. XIII. Jahrg. 1917. Preis des Jahrgangs von 12 Heften 5 M.

---

**Zeitschrift des deutschen Landwirtschaftsrats.**

Herausgegeben von Prof. Dr. Dade, Generalsekretär des deutschen Landwirtschaftsrats. XV. Jahrgang. 1917. Preis des Jahrgangs von 12 Heften 6 M.

---

**Landwirtschaftliche Jahrbücher.**

Zeitschrift für wissenschaftliche Landwirtschaft. Herausgegeben von Winkl. Geh. Rat Dr. Hugo Thiel-Steglitz und Geh. Ober-Reg.-Rat Dr. Oldenburg-Berlin. LI./LII. Band. 1917. Preis des Bandes von 5 Heften 12 M.

---

**Journal für Landwirtschaft.**

Herausgegeben von Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Tollens in Göttingen. LXV. Jahrgang. 1917. Preis des Jahrgangs von 4 Heften 12 M.

---

**Zeitschrift für Pflanzenzüchtung.**

Herausgegeben von C. Frawirth, Wien. V. Band. 4 Hefte. Der Preis der einzelnen Hefte ist je nach Umfang verschieden und im Abonnement billiger als bei Einzelbezug.

---

**Zeitschrift für angewandte Entomologie.**

Herausgegeben von Prof. Dr. K. Escherich. IV. Band. Erscheint in zwanglosen Heften, etwa 25 Bogen bilden einen Band. Preis des Bandes 20 M.

---

**Zeitschrift für Landeskultur-Gesetzgebung.**

Herausgegeben von dem Kgl. Pr. Ober-Landeskulturgericht. XL. Band. 4 Hefte. Preis 6 M.

---

**Zeitschrift für Spiritusindustrie.**

Herausgegeben von Geheimrat Prof. Dr. M. Delbrück in Berlin. XL. Jahrg. 1917. Wöchentlich 1 Nummer. Preis 30 M.

---

**Wochenschrift für Brauerei.**

Herausgegeben von M. Delbrück, redigiert von W. Windisch. XXXIV. Jahrg. 1917. Preis 30 M.

---

**Tageszeitung für Brauerei.**

Eigentum des Vereins Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin. XV. Jahrgang. 1917. Preis vierteljährlich 5 M. Zusammen mit der Wochenschrift für Brauerei, Preis jährlich 40 M.

---

**Die deutsche Essigindustrie.**

Herausgegeben vom Institut für Gärungsgewerbe in Berlin, Abteilung für Essigfabrikation. XXI. Jahrg. 1917. Wöchentlich 1 Nummer. Preis des Jahrgangs 20 M.

---

**Die Gartenwelt.**

Illustr. Wochenschrift für den gesamten Gartenbau. Herausgegeben von Max Hesdörffer in Berlin. XXI. Jahrg. 1917. Wöchentlich 1 Nummer. Preis vierteljährlich 3 M.

---

**Forstwissenschaftliches Centralblatt.**

Herausgegeben von den Professoren Dr. Endres, Dr. Schüpfer u. Dr. Fabriceus in München. XXXIX. Jahrgang. 1917. Monatlich 1 Heft. Preis 14 M.

---

**Tharandter Forstliches Jahrbuch.**

Herausgegeben von Professor Dr. Martin und Professor Dr. Vater, Geh. Forsträte in Tharandt. 68. Band. 1917. Preis 10 M.

---

**Wild und Hund.**

Illustrierte Jagdzeitung. XXIII. Jahrg. 1917. Wöchentlich 1 Nummer. Preis vierteljährlich 3 M.

---

**Zu beziehen durch jede Buchhandlung.**

---



## Bestimmung des elementaren weißen Phosphors in Mäuselatwerke

Von F. Mach und P. Lederle.<sup>\*)</sup>

Zur Bekämpfung der Feldmäuse und anderer Nagetiere werden letzten Jahren die Phosphor- oder Mäuselatwerke in größerem Maße verwendet. Es wird daher vielfach vorkommen, daß der bestimmende Bestandteil, das ist der Gehalt an weißem Phosphor ermittelt werden muß, um etwa vorgekommene Veränderungen bei aufbewahrter Latwerke oder aus unlauterer Gründe vorgenommen Streckungen feststellen zu können. Da wir in der Literatur ein bezügliches Verfahren nicht auffinden konnten, haben wir in dieser Richtung eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt.

Eine Verbrennung der organischen Substanz nach CARIUS konz. Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr kann wegen der halbes der organischen Bestandteile der Latwerke (Mehl, Kleie usw.) Phosphorverbindungen nicht in Frage kommen. Wir versuchten zunächst nach FRESSENIUS und NEUBAUER den Phosphor durch Erhitzen der Substanz im  $\text{CO}_2$ -Strom und Auffangen der übergehenden Dämpfe in Silbernitratlösung zu bestimmen. Die Methode versagte indessen, weil in der Untersuchungsprobe nach dem Erhitzen stets noch Phosphor nachzuweisen war. Ebenso wenig gelang es, den Phosphor nach MITSCHERLICH durch Destillation im Wasserdampfstrom quantitativ überzutreiben. Befriedigendere Werte erhielten wir dagegen, als die Latwerke mit Trichloräthylen auszogen und einen aliquoten Teil des Extraktes mit Bromwasser oxydierten. Beim Verjagen des Lösungsmittels nach der Behandlung mit Brom entwickelten sich indessen ätzend stechend riechende, zu Tränen reizende Dämpfe, die das Arbeiten diesem Verfahren sehr unerquicklich machten. Wir haben es daher vorgezogen, zum Ausziehen Schwefelkohlenstoff<sup>2)</sup> zu verwenden, da es sich auch mit diesem Mittel nicht besonders angenehm arbeiten hat sich herausgestellt, daß der Schwefelkohlenstoff den weißen Phosphor aus der Latwerke, wenn sie mit gebranntem Gips zu einer trockenen Masse verrieben wird, leicht und quantitativ herauslöst, daß das Reiben mit Gips zu keinen nennenswerten Verlusten an Phosphor führt und daß die Oxydation des gelösten Phosphors mit Bromwasser verläuft. Wir empfehlen daher folgende Arbeitsweise:

Man verreibt 10 g der gut gemischten Probe mit etwa 5 g<sup>3)</sup> gebranntem gut abbindenden Gips. Das entstehende trockene Pulver bringt man quantitativ in einen etwa 200 ccm fassenden Schüttelzylinder mit eingeschli-

<sup>\*)</sup> Mitteil. aus der Großherzogl. Landw. Versuchsanstalt Augustenburger Hof.

<sup>1)</sup> Treadwell, Quantitative Analyse 1911, 5. Aufl., S. 268 und 368.

<sup>2)</sup> Roter Phosphor wird von  $\text{CS}_2$  nicht gelöst.

<sup>3)</sup> Die erforderliche Menge, bei der es auf einige g mehr oder weniger ankommt, hängt von der Güte des Gipses und dem Feuchtigkeitsgehalt der Latwerke ab.

Glasstopfen, gibt mit einer Pipette, die man mit Hilfe einer Saugpumpe gefüllt hat, 100 ccm Schwefelkohlenstoff zu und schüttelt in einem Rotierapparat etwa 1 Std. lang aus. Von der sich rasch klärenden überstehenden Lösung entnimmt man 10 ccm mittels einer Pipette und läßt sie in ein Becherglas laufen, in dem sich 50 ccm gesättigtes Bromwasser befinden. Der Schwefelkohlenstoff nimmt das Brom auf. Die Oxydation des gelösten Phosphors zu Phosphorsäure erfolgt bereits in der Kälte und kann nach etwa 1-stünd. Stehen als beendet angesehen werden. Man erwärmt hierauf unter stetem Umrühren<sup>4)</sup> auf einem vorher zum Sieden erhitzten Wasserbade. Nach dem Verjagen des CS<sub>2</sub>, das bei kräftigem Rühren ziemlich rasch erfolgt, entfernt man die letzten Reste von Brom durch kurzes Aufkochen, läßt erkalten, macht schwach ammoniakalisch und fällt mit 10 ccm Magnesiamischung. Der Niederschlag wird wie üblich als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht; 1 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entspricht 0,2787 g P.

Zum Belege dafür, daß das beschriebene Verfahren hinreichend genaue Ergebnisse liefert, teilen wir mit, daß bei weißem, unvermishtem Phosphor, von dem Mengen von 0,400 bzw. 0,8465 g eingewogen, in 100 ccm CS<sub>2</sub> gelöst wurden und der 10. Teil nach der oben angegebenen Methode bestimmt wurde, 0,1435 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entspr. 0,03999 g P und 0,3030 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entspr. 0,08445 g P wiedergefunden wurden. Der Unterschied gegen die angewandte Menge ist daher ganz unbedeutend. Ferner haben wir einige selbstbereitete Latwergen mit folgendem Ergebnis untersucht:

Art der Latwerge	Berechnete P-Menge in 1 g Substanz mg	Als Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> gefundene P-Menge mg	Mehr (+) oder weniger (—) gegen berechnet mg
Latwerge aus Kleie und Melasse . . . . .	16,7	16,8 17,1	16,95 + 0,25
Latwerge aus Kleie, Zucker, Stärke und Fischmehl . . . . .	10,0	10,3 10,6	10,45 + 0,45
Latwerge aus Kleie, Stärke, Fischmehl und Melasse . . . . .	5,0	4,88	— 0,12
Desgl. . . . .	25,0	23,55	— 1,45
Latwerge des Handels, in der ursprüng- lich 0,20% P gefunden wurden, nach Zugabe einer gewogenen P-Menge . . . . .	8,26	8,22	— 0,04
Desgl. . . . .	7,29	7,25	— 0,04

Ein nennenswerter Verlust ist daher nur bei der Latwerge mit 2,5% P eingetreten. Das ist ein Gehalt, der in der Praxis nicht vorkommt. Infolge der starken P-Dämpfe, die sich bei der Bereitung der Latwerge und beim Verreiben mit Gips entwickeln, haben wir vermutet, daß der Verlust an P sehr erheblich sein würde. Wenn trotzdem nur 0,15% weniger gefunden wurden, so spricht das u. E. eher für als gegen die vorgeschlagene Arbeitsweise. Es lag uns dabei auch daran, festzustellen, ob die Melasse infolge ihrer einhüllenden Eigenschaften das Ausziehen des P durch CS<sub>2</sub> beeinträchtigt. Das ist allem Anschein nach nicht der Fall.

Beim Aufbewahren der Phosphorlatwerge werden naturgemäß, wenn sie nicht völlig von der Luft abgeschlossen wird, Verluste eintreten. Wir beabsichtigen, hierüber einige Versuche anzustellen, und führen einstweilen an, daß eine selbstbereitete Phosphorlatwerge, die 1% P enthielt, nach 6-tägigem Aufbewahren in verschlossenem, mit eingeschliiffenem Stopfen versehenen Glasgefäß 0,89% P, und als die Flasche noch 1 Tag offen an der Luft stehen gelassen wurde, 0,84% P enthielt.

<sup>4)</sup> Unterläßt man das Rühren, so stößt die Flüssigkeit, und es können Verluste eintreten.







## Zur Untersuchung des Perocids.

Von F. Mach und P. Lederle.\*)

Das Perocid, das sich seit einigen Jahren als ein sehr brauchbares Ersatzmittel für Kupfersalze bei der Bekämpfung der Peronosporasien wiesen hat, besteht im wesentlichen aus den Sulfaten der sog. „Erden“, den Oxyden der Elemente Cer, Neodym und Lanthan. Es wird nach GVOZDENOVIC<sup>1)</sup> aus den Abfallprodukten der Gasglühströmfabrikation hergestellt und ist ein krystallinisches grauweißes Pulver mit rosafarbigem Stich, das sich bei längerem Lagern zu Klumpen bildet. Der Name ist wahrscheinlich eine Abkürzung von Peronosporatöter.

BRETSCHNEIDER<sup>2)</sup> teilt mit, daß das von den »VEREIN CHEMISCHEN FABRIKEN«, LANDAU, KREIDL, HELLER & CO., Wien hergestellte Perocid nach den Angaben der Fabrik, die kontrolliert richtig befunden wurden, folgende Zusammensetzung besitzt:

Ceroxyd . . . . .	23,30 %	Calciumoxyd . . . . .	1
Neodymoxyd . . . . .	13,90 %	Eisenoxyd, Kieselsäure . . . . .	1
Lanthanoxyd . . . . .	12,20 %	Wasser . . . . .	12
Thoroxyd (Yttererde) . . . . .	0,45 %	SO <sub>3</sub> . . . . .	36

Dieselbe Analyse wird von CZECH<sup>3)</sup> aufgeführt, der sie in einer nicht zugänglichen Arbeit von DEYL und BODNAR in Nr. 23 der ungarischen Fachzeitschrift »Borászati Lapok« vom Jahre 1911 aufgenommen hat. Der einzige Unterschied besteht in dem Gehalt an Neodymoxyd, der nur zu 12,9 % angegeben wird. Welche Zahl richtig ist, läßt sich nicht erkennen, doch ist dies auch von untergeordneter Bedeutung. Da nämlich noch nicht bekannt ist, ob alle drei oder nur eins der genannten Elemente die Wirksamkeit des Perocids als Pflanzenschutzmittel bedingen, wird man sich einstweilen damit abfinden müssen, als wertbestimmenden Bestandteil des Perocids die Summe der Erden anzusehen. Weitere vollständige Analysen des Perocids werden wir in der uns zugänglichen Literatur nicht auffinden können. Es ist noch eine Bemerkung von KULISCH<sup>4)</sup> zu erwähnen, nach der die von der DEUTSCHEN GASGLÜHLICHT-AKTIENGESellschaft (GESELLSCHAFT), Berlin, gelieferte Perocid im Gegensatz zu dem Erz-

\*) Mitteilung aus der Badischen Landw. Versuchsanstalt Augusten堡.

1) Ztschr. Landw. Versuchsw. Österr. 1915, Bd. 18, S. 11; vergl. auch Pflanz. Allg. Weintg. 1914, Bd. 31, S. 535.

2) Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1914, Bd. 17, S. 106.

3) Weinbau u. Weinhandel 1916, Bd. 34, S. 61.

4) Landw. Ztschr. Elsaß-Lothringen 1915, Bd. 43, S. 119.

der österreichischen Fabrik ein fast wasserfreies Pulver darstellt, das von weißer Farbe mit einem leichten Stich ins Rötliche ist. Auch die von uns bisher untersuchten Perocidproben waren kaum krystallinisch und ebenso gefärbt, wie KULISCH angibt. Der Wassergehalt (Gewichtsverlust bei 120° C.<sup>5)</sup>) betrug indessen bei drei daraufhin geprüften Proben 15,96, 17,27 und 14,84 %. Ferner gibt noch WÖBER<sup>6)</sup> an, daß er in einem Perocid 53,03 % Gesamt-Ceritoxide, 42,21 %  $\text{SO}_4$  und 0,47 % wasserunlöslichen Rückstand ermittelt hat, während ein Rohperocid 42,42 % Gesamt-Ceritoxide, 37,34 %  $\text{SO}_4$  und 14,67 % wasserunlöslichen Rückstand enthielt. Wir fanden bei 12 Proben einen Mittelwert von 45,75 % wasserlösliche Ceriterden, schwankend von 41,00 bis 48,80 %.

Die zunehmende Bedeutung des Perocids als Pflanzenschutzmittel veranlaßte uns, nach einem einfachen Prüfungsverfahren zu suchen, das für die Wertbestimmung praktisch brauchbar ist und übereinstimmende Werte liefert. Das von WÖBER in der oben erwähnten Arbeit an ziemlich versteckter Stelle angegebene Verfahren, das uns erst bekannt wurde, als unsere Versuche nahezu abgeschlossen waren, besitzt einige Mängel, die seine Brauchbarkeit beeinträchtigen. Hierüber wird weiter unten noch Näheres gesagt werden. Wir benutzten ein Verfahren, das die Ermittlung der wasserlöslichen Ceriterden, deren Gesamtmenge, wie bereits erwähnt, einstweilen als wertbestimmender Bestandteil angesehen werden muß, anstrebt. Es folgt im wesentlichen der von GLASER<sup>7)</sup> für die Prüfung des Monazitsandes vorgeschlagenen Arbeitsweise und hat uns brauchbare Ergebnisse geliefert. Da darauf Rücksicht zu nehmen ist, daß dem Perocid des Handels Gips oder andere Kalksalze beigelegt sein können, muß die Fällung der Ceriterden nicht, wie es von GLASER angegeben ist, mit oxalsaurem Ammon, sondern mit Oxalsäure erfolgen. Im normalen Perocid sind nur Spuren von Calcium enthalten, die das Resultat nicht beeinflussen. Z. B. wurden in zwei Proben bei der Fällung mit oxalsaurem Ammon 46,80 bzw. 41,00 % Ceriterden, bei der Fällung mit Oxalsäure 47,00 bzw. 41,2 % Ceriterden erhalten. Wir empfehlen daher, folgende Arbeitsweise einzuhalten, die nach unseren Erfahrungen genaue und gut übereinstimmende Werte liefert:

Man kocht 10 g Perocid in einem Literkolben mit rund 500 ccm Wasser  $\frac{1}{4}$  Std., füllt nach dem Abkühlen auf und filtriert. 50 ccm des Filtrats (= 0,5 g) versetzt man mit 5 ccm einer 10-%ig. Schwefelsäure (100 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1 l) und 5 ccm einer 5-%ig. Ammonacetatlösung erhitzt zum Kochen und fällt mit heißer überschüssiger, 10-%ig. oder kalt gesättigter Oxalsäure. Nach dem Aufkochen läßt man über Nacht stehen, filtriert durch Papierfilter, wäscht mit heißem Wasser aus, versascht, glüht und wägt, wie es bei der Bestimmung von CaO üblich ist. Durch den Zusatz von Ammonacetat soll etwa vorhandene Thorerde in Lösung gehalten werden, doch darf man nicht soviel zusetzen, daß die freie Mineralsäure dadurch gebunden wird. Beimischungen von Kalksalzen (Gips), die als Verfälschung in Betracht kommen können, findet man im Filtrat von den Oxalaten, wenn man es ammoniakalisch und dann schwach essig-

<sup>5)</sup> Bei 105° C. entweicht das vorhandene Wasser nicht vollständig.

<sup>6)</sup> Ztschr. landw. Versuchsw. Osterr. 1916, Bd. 19, S. 428.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 1896, S. 612.

sauer macht und erwärmt. Dabei entstehende schwache Trübungen keine Bedeutung.

Durch einige Bestimmungen konnten wir feststellen, daß eine Beimengung von Gips die Werte für die Ceriterden nicht oder nur ganz unwesentlich einflußt. Es wurden gefunden:

	Ceriterden mg	berechnet mg	mehr(+) oder weniger als berechnet mg
in reinem Perocid . . . . .	235,0	—	—
in Perocid mit 2,5 % Gips . . . . .	229,5	228,1	+1,4
„ „ „ 5,0 % „ . . . . .	223,0	223,25	-0,25
„ „ „ 10,0 % „ . . . . .	210,0	211,5	-0,5
„ „ „ 20,0 % „ . . . . .	185,0	187,0	-2,0

Der Gipszusatz scheint also eher die Befunde etwas zu erniedrigen umgekehrt. Fällt man nicht mit Oxalsäure, sondern mit oxalsaurem Ammonium so fallen die Werte natürlich zu hoch aus. — Die von Häuser und Wermittelte Löslichkeit der Oxyde von Cer, Lanthan und Samarium in verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure spielt bei dem vorgeschlagenen Verfahren Anschein nach keine erhebliche Rolle.

Wir halten uns daher für berechtigt, das vorgeschlagene Verfahren für die Wertbestimmung des Perocids als hinreichend brauchbar anzunehmen. Zu dieser Ansicht sind wir durch folgende Versuchsergebnisse gekommen:

Bei Anwendung des oben erwähnten Verfahrens von Wöber, die Substanz in 1 l 5-%ig. Schwefelsäure<sup>9)</sup> oder in Wasser löst und 10 (= 5 g Substanz) zur Fällung verwendet, fanden wir:

	in Perocid Nr. 100	in Perocid Nr. 101
an Gesamt-Ceriterden . . . . .	2,1515 g = 43,03 %	2,3470 g =
an wasserlöslichen Ceriterden . . . . .	2,1430 g = 42,86 %	2,3525 g =
an wasserlöslichen Ceriterden nach unserem Verfahren . . . . .	220,5 mg = 44,1 %	236,0 mg =

Hiernach war zu vermuten, daß der Mehrbefund an H<sub>2</sub>O-löslichen Ceriterden bei unserem Verfahren auf die geringere Konzentration freier Schwefelsäure zurückzuführen sein könnte, denn die Lösung bei WÖBER 2,83 %, bei unserem Verfahren rund 0,4 % freie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. dessen war es auch möglich, daß die Menge der Flüssigkeit, in der die Fällung vorgenommen wird, das Ergebnis beeinflußt, denn bei Wöber kommen 325 ccm Flüssigkeit auf 5 g (oder auf 100 ccm 1,5 g Substanz, bei unserem Verfahren auf 80 ccm 0,5 g (oder auf 100 ccm 0,625 g) Substanz. Es wurden daher zur Klärung dieser Verhältnisse folgende Versuche angestellt:

1. Fällung der wasserlöslichen Ceriterden in der nach Wöber hergestellten Lösung (50 g auf 1000), die soweit verdünnt wurde, daß in 50 ccm Substanz enthalten war. — 2. Die Fällung erfolgte nach Wöber wurden die 50 ccm (= 0,5 g) Substanz auf 10 ccm eingeeengt. Der Unterschied gegenüber dem Wöberschen Verfahren bestand hier nur darin, daß der 10. Teil angewandt wurde; das Verhältnis zwischen Substanz, Flüssigkeitsmenge sowie Konzentration der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und der Oxalsäure blieb gleich. 3. Von einer durch Auflösen von 10 g in 1000 ccm Wasser hergestellten

<sup>8)</sup> Ztschr. anal. Chem. 1908, Bd. 47, S. 389.

<sup>9)</sup> Die Bestimmung der schwefelsäurelöslichen Ceriterden ist u. E. bedeutungslos, da für die Praxis ja nur die wasserlöslichen Ceriterden in Betracht kommen. Außerdem sind die Unterschiede zwischen den für sich gefundenen Werten, wie auch Wöber angibt, sehr gering.

Lösung wurden in je 50 ccm = 0,5 g Substanz a) nach unserem Verfahren, b) nach Wöber unter Zugabe von 2,5 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  mit 20 ccm gesättigter Oxalsäurelösung und c) nach Wöber unter Zugabe von 0,5 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 10 ccm Wasser mit 20 ccm gesättigter Oxalsäurelösung gefällt. Bei b) und c) wurde auch nach Wöber mit oxalsäure- und salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

	Verhältnis von Substanz zur Gesamtmenge der Flüssigkeit (ohne Waschwasser)	In 100 ccm der Flüssigkeit waren enthalten an freier $\text{H}_2\text{SO}_4$	Befund			
			bei Perocid Nr. 100		bei Perocid Nr. 101	
		g	mg	%	mg	%
Fällungsweise 1						
nach Wöber . . . .	0,606 : 100	1,12	215,5	= 43,1	236,5	= 47,3
nach unserem Verfahren	0,625 : 100	0,42	215,5	= 43,1	237,5	= 47,5
Fällungsweise 2 . . . .	1,538 : 100	2,83	215,0	= 43,0	236,0	= 47,2
„ 3a . . . .	0,625 : 100	0,42	222,5	= 44,5	—	—
„ 3b . . . .	0,606 : 100	5,58	216,5	= 43,3	—	—
„ 3c . . . .	0,625 : 100	1,15	224,0	= 44,8	—	—

Hieraus darf man schließen, daß geringe Änderungen der Konzentrationsverhältnisse und des Gehalts der Lösung an freier Schwefelsäure das Resultat nicht oder kaum beeinflussen; nur der sehr hohe Gehalt von 5,58 g freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 100 ccm drückt das Ergebnis etwas herab. Die höheren Werte, die bei Fällungsweise 3 gefunden wurden, erklären sich dadurch, daß allem Anscheine nach bei manchen Perocidarten aus 50 g durch 1000 ccm Wasser nicht alle löslichen Stoffe wirklich gelöst werden.

Ferner wurde der Einfluß einer stärkeren Verdünnung festzustellen gesucht:

Von einer Lösung von 10 g des Perocids Nr. 101 in 1000 ccm Wasser wurden 50 ccm (= 0,5 g Substanz), 30 ccm, 20 ccm und 10 ccm, wobei die an 50 ccm fehlende Menge durch Wasserzugabe ergänzt wurde, nach Zusatz von 5 ccm 10-%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 5 ccm 5-%ig. Ammonacetatlösung mit 20 ccm Oxalsäurelösung, die 10,56 g  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  in 100 ccm enthält, gefällt und der Niederschlag gleichmäßig mit 120 ccm warmem Wasser ausgewaschen. Es wurden gefunden:

angewandte Perocidmenge	0,5 g	0,5 g	0,3 g	0,2 g	0,1 g
an Ceriterden . . . .	235,0 mg	235,0 mg	141,5 mg	94,0 mg	47,0 mg
	47,0 %		= 47,17 %	= 47,0 %	= 47,0 %

Diese überraschende Übereinstimmung zeigt, daß selbst so große Unterschiede im Verhältnis zwischen Substanzmenge und Flüssigkeit (von 0,625 g : 100 bis 0,125 g : 100) das Ergebnis nicht beeinflussen, und daß daher unter den gewählten Bedingungen die Löslichkeit der Ceritoxalate in stark verdünnter Schwefelsäure ohne Bedenken vernachlässigt werden darf.

Schließlich haben wir noch zu ermitteln versucht, ob ein mehr oder weniger großer Überschuß an Oxalsäure die gefundenen Werte zu ändern vermag. Dies ist nicht der Fall, denn, wenn die Fällungen vorgenommen wurden mit

	1 ccm 10	10 ccm	20 ccm	50 ccm gesättigter Oxalsäurelösung
wurde an Ceriterden gefunden	235,0 mg	235,5 mg	235,0 mg	235,5 mg
	= 47,0 %	= 47,1 %	= 47,0 %	= 47,1 %

<sup>10)</sup> Diese Menge ist zur Fällung von 0,5 g Substanz gerade ausreichend.



Zu dem WÖBERSchen Verfahren ist endlich noch folgendes bemerken: \*Wie bereits angedeutet, halten wir die Anwendung einer großen Einwage nicht für zweckmäßig. Es besteht keine Schwierigkeit bei einem so homogenen und, wenn nötig, leicht zu zerkleinerndem Material, wie es das Perocid ist, auch bei 10 g Einwage eine einwandfreie Durchschnittsprobe zu erhalten. Auch sind 50 g nur in der Lösung zu bringen; man muß daher entweder unter häufigem Schütteln lange stehen oder im Rotierapparat rotieren lassen. Bei einer Einwage kann man dagegen unbedenklich die Lösung durch Aufkochen beschleunigen. Vor allem aber ist es die große Menge Niederschlag, die das Arbeiten nach WÖBER erschwert. Der Niederschlag im Gefäß von mehr als 2 g erfordert ein sehr großes Filter, sehr sorgfältiges und lange Zeit dauerndes Auswaschen und ein anhaltendes Glühen auf einem Gebläse. Die oben angeführten Zahlen zeigen zwar, daß man auch mit WÖBER brauchbare Werte erhalten kann, man muß aber einen wesentlichen größeren Aufwand an Zeit, Reagenzien und Gas als bei unserem Verfahren in Kauf nehmen, ohne dafür irgendwelche Vorteile zu erhalten. Auch das Auswaschen des Niederschlags mit oxalsäure- und salpetersäurehaltigem Wasser halten wir für unnötig. Neuerdings ist von WÖBER noch angegeben worden, daß die Gegenwart von Ferrosalzen die quantitative Bestimmung der Ceriterden stört. Wir haben uns davon überzeugt, daß dies zutreffend ist. Indessen ist in den Perocidproben, die wir untersucht haben, das Eisen nur in Form von Oxyd vorhanden. Einige Proben, deren Lösung vor der Fällung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  gekocht wurde, ergaben die gleichen Werte wie ohne die Vorbehandlung. Bei gewissen Proben des Handels ist es daher u. E. nicht erforderlich, die von WÖBER empfohlene Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorzunehmen. Nur wenn es sich um Mischungen von Perocid mit Eisenvitriol handelt, wie sie WÖBER in einer früheren Veröffentlichung erwähnt, ist es natürlich unerlässlich, vor der Fällung der Ceriterden mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu oxydieren. Allerdings müssen wir anerkennen, daß diese kleine Abänderung des Verfahrens so rasch und einfach auszuführen ist, daß sie als Vorsichtsmaßnahme stets angebracht werden kann.

Für die weitere Prüfung des Perocids kommt noch die Ermittlung des *in Wasser Unlöslichen* in Betracht. Hierfür empfehlen wir wie folgt zu verfahren:

Die Probe wird soweit in der Reibschale verrieben, daß sie ein 200-µm-Sieb passiert. Zur Ermittlung des in Wasser Unlöslichen schüttelt man mit 200 ccm Wasser in einer Thomasmehlschüttelflasche 1 Std., spült das Becherglas und filtriert durch einen Platin- oder Gold-Neubauer-Filter. Der Rückstand wird mit warmem Wasser ausgewaschen, 1 Std. bei 100°C getrocknet und gewogen.

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. 1918, S. 470.

<sup>12)</sup> Ztschr. landw. Versuchsw. Osterr. 1917, Bd. 20, S. 500.







## Ein Mittel zum raschen Filtrieren bei Rohfaser- und anderen Bestimmungen Verbesserung der Wittschen Siebplatte.

Von F. Mach und P. Lederle.\*)

Der Krieg hat es mit sich gebracht, daß an Stelle der eiweißstärkereichen Futtermittel fast nur noch rohfaserreiche in den Verkehr kommen, wobei es sich sowohl um geringwertige, schwerverdaulich als auch um hochwertige, die zucker- und stärkereichen Abfälle Erfolg ersetzende Futtermittel (aufgeschlossene Futtermittel) handeln kann. Infolgedessen haben die Laboratorien, die sich mit der Untersuchung von Futtermitteln zu befassen haben, neuerdings sehr viel Rohfaserbestimmungen auszuführen als früher. Um die für sie aufwendende Zeit und Arbeit möglichst zu verringern, haben wir versuchsweise ohne eigentliche Änderung der Methode die Technik der Ausführung zu verbessern. Zu diesem Zweck ist es vor allem nötig, eine einfache und sicher wirkende Filtriervorrichtung zur Beseitigung der großen Flüssigkeitsmengen zu besitzen, zumal das Abhebern wie das Absaugen der überstehenden Flüssigkeit durch Seidengaze Verluste an Rohfaser mit sich bringen können.

Das Filtrieren durch glatte Papierfilter ist zu zeitraubend. Die viel besser wirkenden Faltenfilter lassen sich weder quantitativ abspülen noch auswaschen. Asbest- oder Neubauer-Gooch-Tiegel verstopfen gewöhnlich sehr rasch. Auch bei der bekannten Wittschen Siebplatte mit einem Asbestfilter beschickt, läßt sich das Filtrieren sehr oft nicht nur mit großem Zeitverlust zu Ende führen, selbst wenn man einen geschälten Asbest verwendet, dessen feinste Fäserchen durch Abschlännen beseitigt sind. Vermutlich setzen sich die verstopfenden Teile gerade im Bereich der Sieblöcher besonders eng zusammen. Versuche, das Filtrieren durch Belegung der Siebplatte mit langen Asbestfasern, auf die dann die eigentliche Filterfunktion kommt, zu verbessern, verliefen ziemlich ergebnislos.

Ein durchschlagender Erfolg wurde erzielt, als die Wittsche Siebplatte mit einem feinmaschigen, rundgeschnittenen Platindrahtnetz, dessen Durchmesser 6—8 mm größer als der der Siebplatte war, belegt wurde. Wir verwenden ein Drahtnetz, das auf 1 cm 16—17 Maschen weist,<sup>1)</sup> und dessen Drähte genügend fein sind, um beim Umlegen den Rand der Siebplatte keine störenden Falten zu werfen. Wenn man nun auf dieses Netz den Asbestbrei,<sup>2)</sup> so entsteht ein Filter, dessen Filtriergeschwindigkeit geradezu überraschend ist.

\*) Mitteilung aus der Bad. Landw. Versuchsanstalt Augustenberg i. B.

1) Die Maschenweite beträgt rund 0,5 mm. Geringe Abweichungen oben oder unten haben keine Bedeutung.

2) Es genügen 50 ccm einer Aufschlämmung von 5 g geschältem, geschlammtem und geglühtem Asbest auf 500 ccm Wasser. Der gebrauchte Asbest wird nach dem Ausziehen mit verdünnter Salzsäure wieder verwendet.

Diese Filtriervorrichtung hat uns bei der Bestimmung der Rohfaser sehr gute Dienste geleistet. In einem Vormittag (4 Stunden) lassen sich bequem 6–10 Einzelbestimmungen so weit fördern, daß sie in den Trockenschrank gestellt werden können. Selbst bei schlecht filtrierenden Stoffen, wie Leinkuchen und Kotarten, konnte das Filtrieren und Auswaschen in verhältnismäßig kurzer Zeit zu Ende geführt werden. Als besonders vorteilhaft ist hervorzuheben, daß nach dem Ausstülpen des Filters aus dem Trichter die mit Netz belegte Siebplatte von der Asbestschicht glatt abgehoben werden kann, ohne daß Asbestfasern und noch viel weniger Rohfaserreste an ihr haften bleiben. Auch mag hier noch eingeschaltet werden, daß es nach dem Ausfall zahlreicher Parallelbestimmungen u. E. ganz überflüssig ist, den mit Säure oder Lauge ausgekochten Rückstand noch mit Wasser auszukochen. Es genügt vollauf, wenn der abgesaugte Rückstand auf dem Filter mit möglichst heißem Wasser nachhaltig ausgewaschen wird. Der Zeit- und Arbeitsaufwand wird hierdurch ganz wesentlich verringert, so daß die Ermittlung des Rohfasergehaltes auch bei Massenanalysen keine unüberwindlichen Schwierigkeiten mehr verursachen wird. Bei besonders schlecht filtrierenden Stoffen kann man übrigens auch dadurch wirksam nachhelfen, daß man in die zum Filtrieren fertige Flüssigkeit noch etwas Asbest einrührt und sofort filtriert, bevor sich die Fasern abgesetzt haben.

Hervorzuheben ist aber, daß der beim Kochen mit Säure verbleibende Rückstand, da er mit dem Asbestfilter <sup>3)</sup> in das Kochgefäß zurückgebracht werden muß, beim Kochen mit Lauge meistens stark stößt. Hiergegen hat sich bisher am besten das Einleiten eines kräftigen Dampfstroms in die durch eine Heizflamme direkt zum Kochen gebrachte Flüssigkeit bewährt. Wir benutzen einen gewöhnlichen Kochkolben, in dem durch Hineinbringen einer Stange Zink und von mit einigen Tropfen  $H_2SO_4$  angesäuertem Wasser eine schwache H-Entwicklung und damit ein sehr ruhiges Sieden erzeugt wird, und leiten den Dampf mit Hilfe eines in eine Spitze ausgezogenen und seitlich umgebogenen Glasrohres in das Kochgefäß. Dadurch erhält die Flüssigkeit eine schwach rotierende Bewegung, die das Stoßen in ausreichender Weise verhütet. Der Dampfstrom läßt sich leicht so regeln, daß während der für das Kochen vorgeschriebenen halben Stunde ein Auffüllen der verdampften Wassermenge nur noch selten nötig wird.

Durch vergleichende Bestimmungen haben wir uns davon überzeugt, daß das Einleiten eines Dampfstroms die Ergebnisse nicht beeinflusst, wenn das Kochgefäß von einer untergestellten Flamme beheizt und das Volumen von 200 ccm eingehalten wird.

Um die fertig gekochte, mit Wasser und schließlich mit Aceton <sup>4)</sup> ausgewaschene Rohfaser zur Wägung zu bringen, stellt man den Trichter samt Filter und Rückstand in einen passenden Zylinder und das Ganze auf einen warmen Trockenschrank, bis die Hauptmenge des Acetons verdampft ist, stülpt das Filter in eine Platinschale, hebt die Siebplatte

<sup>3)</sup> Man kehrt den Trichter samt dem Filter um, legt ein größeres Uhrglas unter und stößt mit einem durch den Trichterhals geführten Glasstab das Filter herunter, hebt die Siebplatte ab, bringt das Ganze samt den am Trichter haftenbleibenden Resten mit Wasser in das Kochgefäß und verfährt das fest zusammenhaftende Asbestfilter mit einem Glasstab.

<sup>4)</sup> Das Auswaschen mit Aceton ist dem mit Alkohol und Äther bei weitem vorzuziehen, da das Aceton ebenso wirksam ist, viel besser filtriert, sich beim Trocknen schnell verflüchtigt und leicht zurückgewonnen werden kann.

ab, bringt die am Trichter haftenden Reste mit Hilfe eines Pir die Schale, trocknet bis zur Gewichtskonstanz, verascht kurze Ze einem Pilzbrenner, durchfeuchtet mit 5 ccm einer gesättigten von Ammonnitrat in Aceton,<sup>5)</sup> brennt das Aceton ab und verascht Die letzten Kohlenteilchen verbrennen hierbei sehr rasch und oh wendung stärkeren Glühens. Soll der N-Gehalt der Rohfaser b werden, so kann der Rückstand unmittelbar nach KJELDAHL ve werden, da die Asbestfasern hierbei in keiner Weise stören.

Bei wiederholtem Gebrauch der Vorrichtung ist es aber nicht meiden, daß kleine Stückchen vom Rande des Netzteiles abbröck verloren gehen. Die Firma W. C. HERAEUS, Hanau, hat daher au Veranlassung eine Vorrichtung hergestellt, bei der der umge Netzteil an einem unter die Platte gelegten Platindrahring angel

Diese Vorrichtung, die gesetzlich geschützt ist, hat sich auch bei li Gebrauch bestens bewährt. Der Platinbedarf ist gering, da das N dem Haltering nur ein Gewicht von 5—6 g besitzt.

Die Vorrichtung kann auch bei Bestimmung des Reinei des in Pepsin-HCl unlöslichen N sowie bei anderen Bestim verwendet werden, bei denen durch Asbest mittels Saug filtriert werden kann. Aber auch bei Filtrationen, bei der Flüssigkeit zwar abgesaugt, der Niederschlag oder die Trübung nicht mit Asbest vermischt werden darf, läßt sich die Vorricht nutzen, da man auf die Netzsiebplatte jedes beliebige glatte filter auflegen kann, ohne daß es beim Ansaugen reißt. Die maschen des Netzes geben dem Papier augenscheinlich eine ausre Stütze. Beim Auswaschen sowie beim Abheben des Filters s bisher keine Schwierigkeiten aufgestoßen. Wir glauben daher an zu können, daß die Verwendbarkeit der beschriebenen Filtriervori z. B. auch bei qualitativen und präparativen Arbeiten sehr viels

Nachträglich haben wir noch versucht, bei den Rohfaserbestim eine mit Silberdrahtnetz belegte WITTSche Platte zu verwend hat sich dabei ergeben, daß auch das Silbernetz bei der hier tracht kommenden Konzentration durch Säure und Lauge nich weisbar angegriffen wird. Man wird daher wenigstens b WEENDER-Verfahren ebensogut das ganz wesentlich billigere drahtnetz verwenden können.

---

<sup>5)</sup> Die Lösung ist wirksamer, wenn man dem Aceton auf 100 c 1—2 ccm Wasser zusetzt.





## Mit Drahtnetz überspannte Wittsche Siebplatte.

Von F. Mach und P. Lederle.\*)

Bei der kürzlich<sup>1)</sup> von uns bekanntgegebenen Verbesserung der Wittschen Platte, bei der mit Hilfe eines Drahtnetzes die wirkende Saugfläche vergrößert und ein Verstopfen der Sieblöcher verhütet wird, hat sich noch einiges Neue ergeben, so daß wir uns zu einer Ergänzung unserer 1. Mitteilung veranlaßt sehen.

Wie aus der Zuschrift eines Kollegen hervorging, kann die Verwendung eines nicht genügend geschlämmten Asbestes die gute Wirkung des Drahtnetzes völlig aufheben. Es ist daher besonders zu beachten, daß der geschabte und wenn nötig geglähte Filtrierasbest durch sorgfältiges Schlämmen von den feinen Fäserchen befreit werden muß.

Die Verwendung von Silberdrahtnetz beim Filtrieren der sauren und alkalischen Lösungen der Rohfaserbestimmung hat sich als ganz unbedenklich erwiesen. Das Silber wird zwar beim Gebrauch schwarz, doch findet dabei keine Gewichtsabnahme statt. Ein Versuch, die Porzellanplatte durch eine gelochte Platte aus massivem Silber zu ersetzen und an diese das Silberdrahtnetz unmittelbar anzulöten, hat zu einem sehr brauchbaren Ergebnis geführt.<sup>2)</sup> Die Metallplatte springt nicht und kann auch keine Feuchtigkeit festhalten. Das ist besonders dann erwünscht, wenn man das Gewicht eines Niederschlages oder Rückstandes samt der Filtriervorrichtung ermitteln will. Zu diesem Zwecke haben wir uns eines sog. Pulvertrichters<sup>3)</sup> bedient, wie er zum Einfüllen von pulverigen Stoffen benutzt wird.

Der Trichter hat eine Höhe von 80 mm, einen oberen Durchmesser von ebenfalls 80 mm, und eine untere lichte Öffnung von 22 mm. Er ist unten gerade abgeschnitten, so daß er ohne Stütze in den Trockenschrank oder auf die Wage gestellt werden kann. Er läßt sich bequem in die Kautschuknutsche einer Saugflasche bringen, so daß man die auf das Filter gebrachte Flüssigkeit ohne weiteres absaugen kann.

---

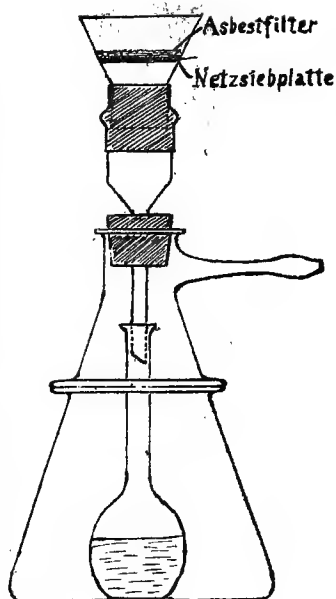
\*) Mitteilung aus der Bad. Landw. Versuchsanstalt Augustenberg.

1) Chem.-Ztg. 1919, S. 251.

2) Die Silbersiebplatte mit umgelegtem und auf der Unterseite aufgelötetem Drahtnetz wird ebenfalls von der Firma W. C. Heraeus, Hanau, hergestellt.

3) Bezugsquelle Wagner & Munz, München.

Die Vorrichtung, die nebenstehend abgebildet ist und keiner weiteren Erklärung bedarf, ermöglicht Substanzen oder Niederschläge zu wägen, ohne sie vom Filter bezw. von der Filterscheibe entfernen zu müssen.<sup>4)</sup> Sie wird daher das gewogene Papierfilter in vielen Fällen ersetzen und besonders dann verwendet werden können, wenn der Filtrierrückstand noch auf irgend eine Weise weiter behandelt werden soll. Wir haben sie bei der Bestimmung der in Kupferoxyd-Ammoniak löslichen Rohcellulose,<sup>5)</sup> die aschefrei ist und daher nicht verascht zu werden braucht, sowie des Rückstandes von Futtermitteln benutzt, die nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt wurden. Wahrscheinlich werden sich noch manche Arbeiten analytischer oder präparativer Natur finden, bei denen die beschriebene Vorrichtung gute Dienste leisten kann.



<sup>4)</sup> Der Trichter samt Filtrierplatte und Asbestschicht muß natürlich zuvor getrocknet und gewogen werden. Ebenso darf der Asbest von der durch das Filter geschickten Flüssigkeit nicht angegriffen werden, was leicht durch entsprechende vorhergehende Behandlung zu erreichen ist.

<sup>5)</sup> Landw. Versuchsstat. 1917, Bd. 90, S. 269.







